

**Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten
von Indiumionen in Silberchlorid-Einkristallen
im Temperaturbereich von 300 bis 400°C**

Volkmar Hensel

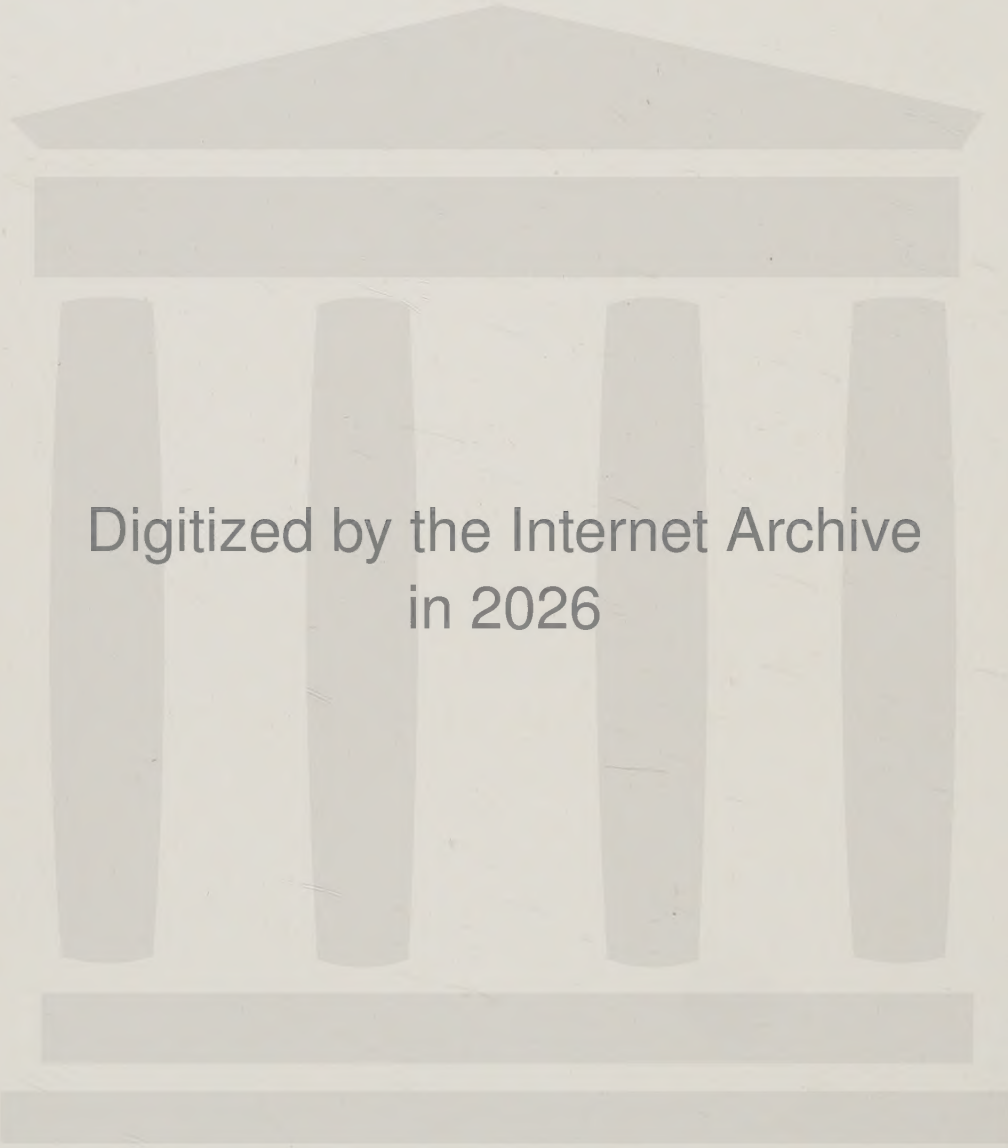
Institut für Kernphysik

Johann Wolfgang Goethe-Universität

Frankfurt am Main

1967

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545303_0037

DIE BESTIMMUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN
VON INDIUMIONEN
IN SILBERCHLORID-EINKRISTALLEN
im Temperaturbereich von 300°C bis 400°C

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
Volkmar Hensel
aus Chemnitz

Dezember 1967

Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main

Dekan: Prof. Dr. W. Martienssen

1. Gutachter: Prof. Dr. E. Schopper

2. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Queisser

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1968



Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. EINLEITUNG	1
II. DIE PHÄNOMENOLOGISCHE THEORIE DER DIFFUSION	5
a) Die Fickschen Gesetze (1855)	
b) Die Lösung der Diffusionsgleichung im Falle eines konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten (Boltzmann 1894)	
c) Die Lösung der Fickschen Differentialgleichung für den Fall der Konzentrationsunabhängigkeit	
III. DIE STATISTISCHE THEORIE DER DIFFUSION	8
1. Die Berechnung der mittleren Verschiebung eines diffundierenden Teilchens nach dem Modell der Brownschen Molekularbewegung (A. Einstein, 1905)	8
2. Die Berechnung der Sprungfrequenz nach der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten (Wigner 1932, Eyring und Glasstone 1935, Wert und Zener 1950)	11
3. Modelle für Diffusionsmechanismen	11
a) Leerstellendiffusionsmechanismus	
b) Zwischengitterplatzdiffusion	
c) Platzaustausch	
4. Theorie des Leerstellendiffusionsmechanismus	18
5. Die Theorie der Diffusion von Fremdlionen nach Lidiard	20
IV. DIE BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTELLEN TECHNIK	26
Einleitung	
1. Die Diffusionstemperatur	27
2. Das Schneiden der Kristalle	28
3. Die Aktivierungsanalyse	
Korrekturen	29
4. Leitfähigkeitsmessung an einem reinen und an einem mit Indiumchlorid dotierten Silberchlorid-Einkristall	32

V.	EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND IHR VERGLEICH MIT DER EINFACHEREN UND EINER VERBESSERTEN THEORIE	34
1.	Die Meßdaten der Konzentrationsverteilung (korrigierte relative integrale Zählraten in Abhängigkeit von der Schichttiefe)	34
2.	Approximation der Meßdaten durch Kom- plementärfehlerintegrale (Ergebnis: Konzen- trationsabhängigkeit des Diffusionskoeffi- zienten) und durch Polynome 3. Grades. Auswertung nach der Boltzmann-Methode	36
3.	Über die Löslichkeit von InCl_3 in AgCl . Experimenteller Beweis für die Existenz von Kationenlücken	42
4.	Theoretische Annahmen und Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie	46
a)	Diskussion der Annahme des Wertigkeits- wechsels der In-Ionen beim Einbau in das AgCl -Gitter	46
b)	Vergleich der experimentellen Ergeb- nisse mit der einfachen Assoziations- theorie unter Berücksichtigung eines Ansatzes für die Temperaturabhängig- keit der Assoziationsenergie	55
c)	Mitberücksichtigung der Eigenfehlord- nung für die Modellrechnung nach der einfachen Assoziationstheorie	59
5.	Die Berücksichtigung der Coulomb-Wechsel- wirkung zwischen den dissoziierten Stör- stellen (Anwendung der Debye-Hückel-Theorie der Elektrolyte auf den Festkörper durch Lidiard) und Vergleich mit den Meßkurven unter Beachtung des Ansatzes für die Tem- peraturabhängigkeit der Assoziationstheorie (Keyes und Lawson). Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten	61
VI.	ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSBEMERKUNGEN	77
VII.	LITERATURNACHWEIS	79

I. EINLEITUNG

An einem System aus zwei in engen Kontakt miteinander gebrachten Stoffen kann nach dem Ablauf einiger Zeit unter geeigneten Versuchsbedingungen festgestellt werden, daß ein Stofftransport über die Trennfläche hinaus stattgefunden hat. Dabei kommt es zu einem Konzentrationsausgleich innerhalb jeder Phase (L 1); das Phänomen wird Diffusion genannt.

Diffusionsmessungen haben zunächst immer die Bestimmung einer charakteristischen Größe, des sog. Diffusionskoeffizienten, in Abhängigkeit von Parametern (der Temperatur, des Druckes, und in gewissen Fällen der Konzentration des einen diffundierenden Partners) zum Ziel. Eine Versuchsanordnung liefert unter den gewählten experimentellen Bedingungen eine Meßkurve, aus der der Diffusionskoeffizient ermittelt wird. Seine Kenntnis gestattet dann Vorhersagen eines Reaktionsablaufes (für bestimmte Parameterwerte) zu machen. Den Funktionszusammenhang z.B. zwischen Konzentration, Ortskoordinate und Temperatur liefert die sog. phänomenologische Theorie, deren Grundlage durch die beiden Fickschen Gesetze (A. Fick, 1855) und die Arrheniusgleichung gegeben ist. Diese Betrachtungsweise verzichtet auf die Deutung der Ergebnisse aus atomistischen Überlegungen, ähnlich wie es bei der phänomenologischen Thermodynamik der Fall ist.

Im Gegensatz zu dieser phänomenologischen Theorie (die Begriffe benutzt, die sich aus makroskopischen Betrachtungen ergeben) steht also noch die statistische, atomistische Betrachtungsweise. Diese Arbeit gilt der Untersuchung eines Diffusionsproblems an einem Ionenkristall. Die statistischen Vorstellungen über die Vorgänge am Ionenkristall beruhen u.a. auf den aus Ionenbeweglichkeitsmessungen gewonnenen Ergebnissen. Für bestimmte Fälle lehrt die experimentelle Erfahrung, daß bei Ionenkristallen die Diffusion mit einer Ionenleitung, also mit Ladungstransport, gemäß der sog. Nerst-Einstein-Beziehung (L 2)

$$D = (b k T) / e$$

(1)

verbunden ist. D ist der Diffusionskoeffizient, b die Ionenbeweglichkeit, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und e die Elementarladung. Für viele experimentell überprüfte Fälle stimmten die aus Leitfähigkeitsmessungen und Diffusionsuntersuchungen ermittelten Beweglichkeiten annähernd überein (L 3); auf die physikalische Deutung der Abweichung soll hier nicht eingegangen werden. An Ionenkristallen durchgeführte Diffusionsmessungen können zur Aufklärung von Fragen nach der Art des Platzwechsels führen (L 3); z.B. kann die Frage, ob es sich bei der Ionenwanderung in Kristallen um Platzaustausch benachbarter Teilchen oder um die Fortbewegung einzelner Teilchen über eine Entfernung von mehreren Gitterkonstanten handelt, beantwortet werden. Nach Wagner (zitiert bei (L 3)) kann für Ionenkristalle der direkte oder indirekte Austausch deshalb nicht der maßgebende Mechanismus sein, weil beim Platzaustausch gleichartiger Ionen (Ionen verschiedenen Ladungsvorzeichens können aus energetischen Gründen nicht austauschen) kein Ladungstransport auftreten könnte, und das steht im Widerspruch zur experimentellen Erfahrung der angenäherten Gültigkeit der Nerst-Einstein-Beziehung. Basierend auf Erfahrungen aus Leitfähigkeitsmessungen an Kristallen wurde von Frenkel (L 4), Wagner und Schottky (L 5) eine Arbeitshypothese entwickelt, die als "Fehlordnungstheorie" bekannt ist. Es handelt sich dabei um eine statistische thermodynamische Theorie des festen Körpers. Dabei wird nicht der Einfluß makroskopischer Störungen (z.B. Oberflächenschichten und Korngrenzen) oder geometrischer Baufehler (Mosaikstruktur und Deformationen) auf physikalische Eigenschaften untersucht, sondern die im reinen fremdionenfreien Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht gegebene Fehlordnung.

Es ist oberhalb des absoluten Temperaturnullpunktes immer ein geringer Bruchteil der Gitterplätze unbesetzt; die fehlenden Ionen (die beim Idealkristall diese Plätze besetzen würden) können entweder sog. Zwischengitterplätze besetzen, oder der Kristall ist entsprechend vergrößert.

Über diese Fehlordnungsvorstellungen wird das Phänomen der Diffusion im Sinne eines Wanderungsmechanismus verständlich bei dem sich die einzelnen Ionen entweder von Zwischen-gitterplätzen auf nächst benachbarte Zwischengitterplätze bewegen oder aber von Gitterplätzen in Gitterlücken ("Leerstellen"), die sich in nächster Nachbarschaft befinden, springen. Auf weitere mögliche Diffusionsmechanismen wird später eingegangen. Je nach den vorliegenden energetischen Verhältnissen wird eine bestimmte der erwähnten Fehlordnungsarten dominieren und für den Diffusionsmechanismus von Einfluß sein.

So ergibt sich im Gegensatz zur phänomenologischen Betrachtungsweise die atomistische oder statistische Deutung, bei der unter Berücksichtigung des Wissens von strukturellen Festkörpereigenschaften (Gitterstruktur, Charakter und Grad der Fehlordnung) des Diffusionsmediums die Elementarvorgänge bei der Diffusion ermittelt werden (L 6).

In dieser Arbeit wird die Diffusion von In-Ionen in Silberchlorideinkristallen untersucht. Das Interesse für dieses Problem ergibt sich aus den folgenden Gründen (ausführlicher im IV. Kapitel):

1. Bisher findet man in der Literatur Arbeiten über die Diffusion von Ag^+ und Cd^{++} in AgCl - und AgBr -Kristallen. Indium steht neben Ag und Cd in der 2. langen Periode des Periodensystems; es ist daher interessant, das Verhalten von In-Ionen bei der Diffusion in diese Systeme zu untersuchen und Vergleiche anzustellen.
2. In ist wegen seines relativ hohen Wirkungsquerschnittes für thermische Neutronen mit der Aktivierungsmethode gut nachweisbar.

Nach kurzen Darstellungen der phänomenologischen Theorie im II. und der statistischen Theorie im III. Kapitel (jeweils unter dem Gesichtspunkt der für die Arbeit benutzten Versuchsbedingung) werden im IV. Kapitel die für diese Arbeit

gewählte experimentelle Anordnung und der Versuchsablauf beschrieben. Im V. Kapitel werden die nach der Phänomenologie ausgewerteten Ergebnisse für die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten dargestellt. Modelle für den Diffusionsmechanismus (eine einfache Assoziationstheorie und ein Modell unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Störstellen) angegeben und schließlich noch der Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Überlegungen diskutiert.

II. DIE PHÄNOMENOLOGISCHE THEORIE DER DIFFUSION

Das 1. Ficksche Gesetz bringt die Erfahrung zum Ausdruck, daß der durch eine Trennfläche fließende Teilchenstrom eine Funktion der an der gegebenen Stelle vorliegenden räumlichen Ableitung der Konzentration ist:

$$j = -D \cdot \text{grad } c \quad (2)$$

Das negative Vorzeichen soll andeuten, daß der Teilchenstrom dem Konzentrationsgradienten entgegengerichtet ist.

Der Diffusionskoeffizient einer bestimmten Teilchenart gibt also bei gegebenem Konzentrationsgradienten die Größe der Stromdichte des Materietransportes an. Nur bei den kubischen Kristallen wie Silberchlorid ist der Diffusionskoeffizient ein Skalar, i.A. ist er als symmetrischer Tensor zweiter Stufe darstellbar. Hunigton (L 7) findet z.B. für die Selbstdiffusion von Zink für die verschiedenen Richtungen Unterschiede bis zu 6 Zehnerpotenzen.

Wenn man als Bedingung für die Erhaltung der Teilchenzahl die Kontinuitätsgleichung aufschreibt:

$$\text{div } j = - dc/dt, \quad (3)$$

so erhält man eine Differentialgleichung als Ausgangspunkt für die phänomenologische Behandlung von Diffusionsproblemen:

$$dc/dt = \text{div } (D \cdot \text{grad } c). \quad (4)$$

Für ein eindimensionales Problem (die x-Achse sei parallel zum Konzentrationsgradienten) folgt aus (4) für diesen allgemeinen Fall der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten:

$$dc/dt = dD/dc \cdot (dc/dx)^2 + D \cdot d^2c/dx^2 \quad (5)$$

Eine mögliche Konzentrationsabhängigkeit ergibt sich aus der Überlegung, daß die Platzwechselhäufigkeit eines Ions oder

Atoms von der Struktur der Umgebung abhängen wird. Man kann daher erwarten, daß bei genügend geringen Konzentrationen die Konzentrationsabhängigkeit vernachlässigt werden kann, so daß aus (5) eine Gleichung folgt, die als 2. Ficksches Gesetz bezeichnet wird:

$$dc/dt = D \cdot d^2c/dx^2 \quad (6)$$

Man kann bei Beachtung bestimmter Randbedingungen Lösungen der parabolischen partiellen Differentialgleichungen (5) und (6) angeben. So erhält man z.B. aus (5), wenn man nach Boltzmann $y = x/\sqrt{t}$ substituiert, mit den Randbedingungen (entsprechend der für diese Arbeit gewählten Versuchsbedingung, siehe Kapitel IV.)

$$\begin{aligned} c &= 0 & x &> 0, & t &= 0 \\ c &= c_0 & x &= 0, & t &\geq 0 \end{aligned} \quad (5a)$$

zunächst die folgende gewöhnliche, nichtlineare Differentialgleichung:

$$d/dy \cdot (D(c) \cdot dc/dy) = -y/2 \cdot dc/dy$$

Aus dieser Gleichung ist folgender Ausdruck herleitbar (L 8):

$$D(c) \cdot (dc/dx)_c - D(c_0) \cdot (dc/dx)_{c_0} = 1/2t \int_c^{c_0} x \cdot dc \quad (7)$$

Aus einer Meßkurve, bei der der Konzentrationsverlauf als Funktion von x aufgezeichnet ist, erhält man somit den Diffusionskoeffizienten $D(c)$ bei der Konzentration c durch graphische Integration, wenn $D(c_0)$ gegeben ist (Genaueres im V. Kapitel).

Bei Konzentrationsunabhängigkeit ergibt sich für die gleiche Randbedingung, wie oben angegeben (entsprechend der Versuchsbedingung), als Lösung der Differentialgleichung (6) der Ausdruck:

$$c = c_0 (1 - \operatorname{erf} x/2\sqrt{Dt}) \quad (8)$$

Das Fehlerintegral ist definiert durch:

$$\operatorname{erf} (x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp (-\eta^2) d\eta \quad (9)$$

Wenn sich eine Meßkurve, bei der die Konzentration als Funktion der Ortskoordinate (bei den erwähnten Randbedingungen) bestimmt wurde, nicht durch die Ermittlung eines geeigneten D-Wertes durch das sog. Komplementärfehlerintegral approximieren läßt (man versteht unter dem Komplementärfehlerintegral die Funktion $1 - \operatorname{erf} x/2\sqrt{Dt}$), dann schließt man aus diesem Sachverhalt auf einen konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten und benutzt zur Auswertung das durch (7) gegebene Verfahren.

III. DIE STATISTISCHE THEORIE DER DIFFUSION

1. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten aus dem mittleren Verschiebungsquadrat

Die phänomenologische Theorie gestattet es, die makroskopisch beobachteten Diffusionsvorgänge durch Funktionen zu beschreiben, die als Lösungen der allgemeinen Diffusionsgleichung bei den gegebenen Randbedingungen erhalten werden.

Das Ziel der statistischen Theorie ist dagegen die Berechnung des Diffusionskoeffizienten durch die Betrachtung der Elementarschritte beim Stofftransport unter Berücksichtigung der Struktur- und Fehlordnungseigenschaften des untersuchten Festkörpers. Bei den Betrachtungen wird die Wechselwirkung des diffundierenden Teilchens mit dem Grundgitter berücksichtigt.

Zu einem statistischen Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten gelangt man, indem man das Quadrat der mittleren Verschiebung eines diffundierenden Teilchens nach der phänomenologischen Theorie berechnet (A. Einstein, L 9) und den erhaltenen Ausdruck mit dem aus atomistischen Überlegungen folgenden Ausdruck für das mittlere Verschiebungsquadrat vergleicht. Für die phänomenologische Berechnung benutzt man das von Einstein angegebene Modell für die Brownsche Molekularbewegung:

Für einen unendlich ausgedehnten Zylinder, der zur Zeit $t = 0$ die gesamte diffundierende Substanz s bei $x = 0$ enthält (Diffusion in x -Richtung; die Substanz ist zur Zeit $t = 0$ bei $x = 0$ als sog. unendlich dünne Schicht aufgebracht), ergibt sich aus dem 2. Fickschen Gesetz für die Konzentrationsverteilung:

$$c = (s/2\sqrt{\pi Dt}) \exp(-x^2/4Dt) \quad (10)$$

Zur Beantwortung der Frage nach dem Abstand, den ein diffundierendes Teilchen während der Zeit t zurücklegt, müssen wir die Beobachtung unendlich viele Male durchführen (L 1). Für ein einzelnes Teilchen ist die Wahrscheinlichkeit $p(x)dx$

für eine Verschiebung zwischen x und $x + dx$ während der Zeit t gegeben durch (L 1):

$$p(x)dx = \frac{s/\sqrt{t} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} s/\sqrt{t} \exp(-\frac{x^2}{4Dt})dx} \quad (11)$$

Somit ergibt sich für das mittlere Quadrat der Verschiebung der Ausdruck:

$$\overline{\Delta x^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x)dx = 2 Dt \quad (12)$$

Aus der Lösung der 2. Fickschen Differentialgleichung für den dreidimensionalen Fall erhält man die (12) entsprechende Beziehung:

$$\overline{R^2(t)} = 6 Dt \quad (13)$$

Dabei ist t die Zeit, die das Teilchen braucht, um n Sprünge auszuführen.

Im Festkörper kommt die Diffusion durch periodische Sprünge der Ionen von Gitterplatz zu Gitterplatz zustande, die Sprungdistanz ist im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der Brownschen Molekularbewegung konstant. $R^2(t)$ kann direkt berechnet werden (z.B. Lidiard, L 10):

$$\overline{R^2(t)} = \overline{(\sum_i r_i)^2} = \sum_{i=1}^n \overline{r_i^2} + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-j} \overline{r_i r_{i+j}} \quad (14)$$

Die einzelnen Sprungvektoren werden durch $r_1, \dots, r_i, \dots$ bezeichnet. Der Betrag jedes Sprungvektors sei gleich r_0 . Damit läßt sich (14) in folgender Form schreiben:

$$\overline{R^2(t)} = n r_0^2 + 2 r_0^2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-j} \overline{\cos \vartheta_{i, i+j}} \quad (15)$$

$\overline{\cos \vartheta_{i, i+j}}$ ist der mittlere Wert des Kosinus des Winkels zwischen dem i -ten und dem $(i+j)$ -ten Sprungvektor eines Ions. Wenn die einzelnen Sprünge eines Ions vollkommen zufällig und unkorreliert zum jeweils vorhergehenden Sprung erfolgen, ist der mittlere Kosinus Null, und man erhält aus (15):

$$\overline{R^2(t)} = n r_0^2 = \Gamma t r_0^2 \quad (16)$$

Dabei ist Γ die mittlere Sprungzahl eines jeden Ions in der Zeiteinheit. Aus (13) und (16) folgt:

$$D = (1/6) \Gamma r_0^2 \quad (17)$$

Eine ähnliche Betrachtung liefert das gleiche Resultat (L 11):

Es seien nur Sprünge in x -Richtung oder entgegengesetzt zur x -Achse möglich. Γ bedeutet die Zahl der Sprünge eines Atoms pro Sekunde. n_1 sei die Zahl der Atome pro Flächeneinheit 1, entsprechend n_2 für 2.

Die Zahl der aus 1 herausspringenden Atome oder Ionen im Zeitraum δt ist: $n_1 \Gamma \delta t$.

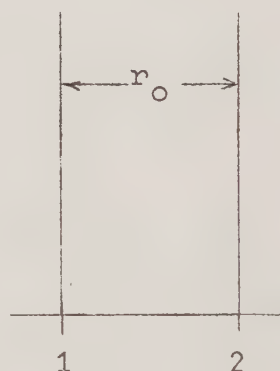


Abb. 1

Somit erhält man für den Nettofluß von 1 nach 2

$$j = 1/2 \cdot (n_1 - n_2) \cdot \Gamma$$

Für $n_1 - n_2$ kann man schreiben (es ist $c_1 = n_1/r_0$ und $c_2 = n_2/r_0$):

$$n_1 - n_2 = -r_0^2 \cdot dc/dx.$$

Man erhält so die (17) entsprechende Beziehung für den eindimensionalen Fall:

$$D = 1/2 \cdot \Gamma r_0^2$$

2. Die Berechnung der Sprungfrequenz nach der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten (L 12, L 13, L 14 und L 15)

Die Sprunghäufigkeit Γ pro Zeiteinheit kann nach der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten von Glasstone und Eyring (L 12) berechnet werden.

Zunächst einige Vorbemerkungen:

Die im thermodynamischen Gleichgewicht gegebenen Gitterstörungen, wie z.B. die Lücken und die Ionen auf Zwischengitterplätzen, werden unter dem Einfluß der Temperaturbewegung der umgebenden Ionen ständig ihre Lage im Raum ändern. Da ein Zwischengitterplatzion meist von unbesetzten Zwischengitterplätzen umgeben ist, ist für den Sprung auf einen benachbarten Zwischengitterplatz nur eine verhältnismäßig kleine Platzwechselenergie U erforderlich.

Die Aufenthaltsdauer auf einem Zwischengitterplatz hängt von dieser Platzwechselenergie ab; aber auch die Aufenthaltsdauer einer Lücke an einem bestimmten Gitterplatz ist durch die Energie bestimmt, die für einen direkten Platz austausch eines die Lücke umgebenden Ions mit der Lücke erforderlich ist.

Zur Vereinfachung betrachten wir die Bewegung eines Teilchens in einem periodischen Potentialfeld. Die Bewegung soll in einer Dimension erfolgen. Das periodische Potential kann als ein vereinfachtes Modell für die Wechselwirkung zwischen dem sich bewegenden Ion und dem Kristall angesehen werden. Wenn sich das Ion in x -Richtung bewegt, dann muß es die Höhe der Potentialschwelle U überwinden. Diese Vorstellung ist sowohl für Teilchen, die sich von Zwischengitterraum zu Zwischengitterraum bewegen, brauchbar, als auch für Teilchen, die durch Sprünge in benachbarte Leerstellen wandern. Die Richtung muß nicht beibehalten werden, die x -Achse wird jeweils in Richtung des neuen Sprungvektors gelegt.

Der Theorie von Glasstone und Eyring liegen folgende Gedanken zugrunde (Seeger, L 14):

1. Adiabatische Näherung: Man nimmt an, daß zur Beschreibung der Bewegung der Ionen die potentielle Energie eines sich bewegenden Ions zu einem bestimmten Zeitpunkt so berechnet werden kann, als ob die übrigen Ionen in der Nachbarschaft für diesen Zeitpunkt in Ruhe wären.
2. Die kinetische und potentielle Energie der diffundierenden Ionen wird nach den Methoden der statistischen Mechanik berechnet.
3. Betrachtet man die Bewegung nicht nur für die x -Achse von Abb. 2, sondern auch für die übrigen Koordinatenachsen, so ist die Lage von 2 ein Sattelpunkt.

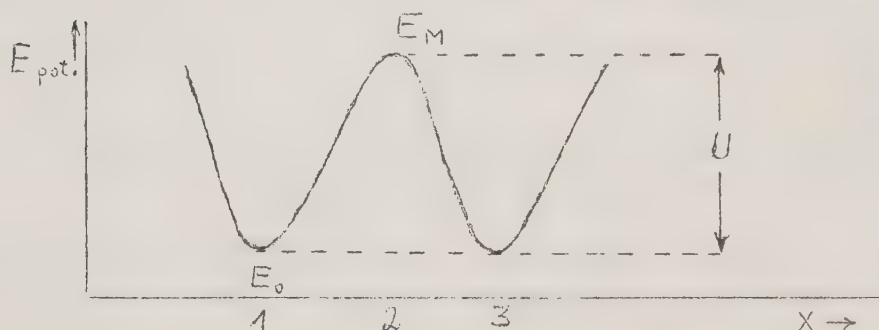


Abb. 2 Verlauf der potentiellen Energie längs der x -Richtung zwischen zwei Gleichgewichtslagen x_1 und x_3

Das diffundierende Ion befinde sich in der Gleichgewichtslage der Potentialmulde 1 und bewege sich in der x -Richtung in die Potentialmulde 3. Die Differenz zwischen der Maximalenergie E_M und der Energie E_0 , die das Teilchen in der Potentialmulde hat, wird Aktivierungsenergie U genannt. Sie sei so groß, daß das Ion für den größten Teil der Zeit Schwingungen um die Gleichgewichtslagen der Potentialmulden gemäß dem Hookeschen Gesetz ausführt (Girifalco, L 15).

Erst durch die thermische Wechselwirkung mit der Umgebung erwirbt das Ion gelegentlich Energiebeträge, die zur Überwindung des Potentialwalles U führen.

Der Potentialverlauf beim Maximum ist über einen kleinen, nichtverschwindenden Abstand x_M so flach, daß die Kurve der potentiellen Energie in diesem Bereich als nahezu konstant

angesehen werden kann. Das Teilchen befinde sich für den Hauptteil der Zeit in der Potentialmulde. Von einem Zeitintervall τ sei τ_0 die Zeit, die das Teilchen in der Potentialmulde verbringt. Die Zeit, die sich das Teilchen im Bereich der oben definierten Strecke x_M befindet, sei $\tau(\Delta x_M)$. Die Zahl der Übergänge von Potentialmulde zu Potentialmulde (jeweils über den zugehörigen Potentialwall) ist gerade gleich $\tau(\Delta x_M)/\bar{\tau}$, wenn $\bar{\tau}$ die mittlere Zeit bedeutet, die das Teilchen zum Durchlaufen der Strecke Δx_M braucht. Somit ist die Sprunghäufigkeit Γ pro Sekunde gegeben durch:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\tau(\Delta x_M)}{\tau} \quad (18)$$

D.h., es wird die Zahl der Übergänge, die das Teilchen in der Sekunde machen würde, wenn es sich nicht den größten Teil der Zeit in den Potentialmulden aufhalten würde, mit dem Bruchteil der Zeit multipliziert, in dem sich das Teilchen in einem für den Übergang möglichen Zustand befindet. Mit der Näherung $\tau \approx \tau_0$ und der Beziehung $\bar{\tau} = \frac{\Delta x_M}{\bar{v}}$ ergibt sich:

$$\Gamma = \frac{\bar{v} \tau(\Delta x_M)}{\Delta x_M \cdot \tau_0} \quad (19)$$

Nach der statistischen Mechanik ist für ein Teilchen der Masse m und der potentiellen Energie $V(x)$ die Wahrscheinlichkeit für einen Aufenthalt am Ort x mit der Geschwindigkeit v durch den folgenden Ausdruck gegeben:

$$f = \frac{e^{-V(x)/kT} \cdot e^{-mv^2/2kT}}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-V(x)/kT} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-mv^2/2kT} dv} \quad (20)$$

Somit läßt sich die Geschwindigkeit berechnen, mit der ein Teilchen den Potentialwall überquert:

$$\bar{v} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} v f dv dx = \sqrt{kT/2\pi m} \quad (21)$$

Dabei wird nur über positive Geschwindigkeiten integriert, weil für den Diffusionsvorgang die bevorzugte Wanderung in einer Richtung maßgebend ist.

Ebenso berechnet sich $\tau(\Delta x_M)/\tau_0$ nach den Methoden der statistischen Mechanik (die Aufenthaltsdauer in einem bestimmten Ortsbereich ist dem Zustandsintegral über den betreffenden Bereich proportional):

$$\frac{\tau(\Delta x_M)}{\tau_0} = \frac{\int_{x_M - 1/2\Delta x_M}^{x_M + 1/2\Delta x_M} e^{-V(x)/kT} dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-V(x)/kT} dx} \quad (22)$$

Folgende Überlegungen führen zur Berechnung dieses Ausdrucks:

1. Nach Voraussetzung ist $V(x)$ im Bereich x_M in guter Näherung konstant und gleich E_M .
2. Für die Berechnung des Nenners von Ausdruck (22) wird angenommen, daß in guter Näherung für die potentielle Energie der Potentialansatz des harmonischen Oszillators verwendet werden kann:

$$V(x) = E_0 + 1/2 \cdot a x^2 \quad (23)$$

(a ist die Kraftkonstante des harmonischen Oszillators, x wird von der Lage der Potentialmulde aus gemessen).

Somit ergibt sich für die Sprunghäufigkeit:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{\tau(\Delta x_M)}{\tau_0} = \frac{\bar{v}}{\Delta x_M} \cdot \frac{\Delta x_M}{\tau_0} \cdot \frac{e^{-E_M/kT}}{e^{-E_0/kT}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi kT/a}}$$

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{m}} e^{-(E_M - E_0)/kT} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{m}} \cdot e^{-U/kT}$$

$$\Gamma = V_0 \cdot e^{-U/kT} \quad V_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{a}{m}} \quad (24)$$

Nach Wert und Zener ergibt sich aus dem Ansatz (23), wenn man die Sprungdistanz x_{Sprung} einsetzt, da für x_M $V(x)$ gleich E_M wird, als Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie U und der Kraftkonstanten a :

$$U = E_M - E_0 = 1/2 \cdot a \cdot x_{\text{Sprung}}^2 \quad (25)$$

Wenn man das aus (25) folgende a in (24) einsetzt, erhält man für die Sprungfrequenz:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{U}{(2\pi)^2 x_{\text{Sprung}}^2}} \cdot e^{-U/kT} \quad (26)$$

Wie schon erwähnt wurde, können sich diffundierende Teilchen nach dem Zwischengitterplatz- oder nach dem Leerstellenmechanismus bewegen. Wenn es sich bei den Teilchen nicht um Ionen handelt, ist außerdem noch der Platzaustausch als Mechanismus denkbar. Im nächsten Abschnitt sollen diese Möglichkeiten diskutiert werden.

3. Modelle für Diffusionsmechanismen (L 16)

Transportphänomene von Atomen oder Ionen in Kristallen haben, wie schon bemerkt wurde, die Existenz einer Fehlordnung zur Voraussetzung. Es gibt folgende Fehlordnungstypen, die für die Erklärung der Transportprozesse benutzt werden (Abb. 3, Friauf (L 16)):

1. Leerstellen:

Ein Ion verläßt einen Gitterplatz und hinterläßt eine Leerstelle, die sich durch das Hineinspringen eines benachbarten Gitterions im Gitter weiterbewegen kann.

Leerstellen verschiedener "Ladung" können Paare bilden (L 17); eine an ein Fremdion mit einer Nettoüberschußladung gebundene Leerstelle wird als Komplex bezeichnet (L 18).

2. Zwischengitterionen:

Wenn ein Ion einen Gitterplatz verläßt, dann kann es nach Frenkel einen der i.A. unbesetzten Zwischengitterplätze einnehmen (L 19). Dieses "Zwischengitterion" kann sich entweder direkt durch Sprünge auf benachbarte Gitterplätze, oder indirekt durch kollinearen Stoß mit einem Nachbarion auf einem Gitterplatz weiterbewegen. Das gestoßene Ion besetzt einen Zwischengitterplatz, das stoßende Ion den Gitterplatz des herausgestoßenen Teilchens.

3. Platzaustausch:

Zwei benachbarte Teilchen können u.U. sich durch Platzaustausch weiterbewegen. Unter einem Ringaustausch oder Ringmechanismus versteht man einen Vorgang, bei dem an einem Austausch mehr als zwei Teilchen beteiligt sind.

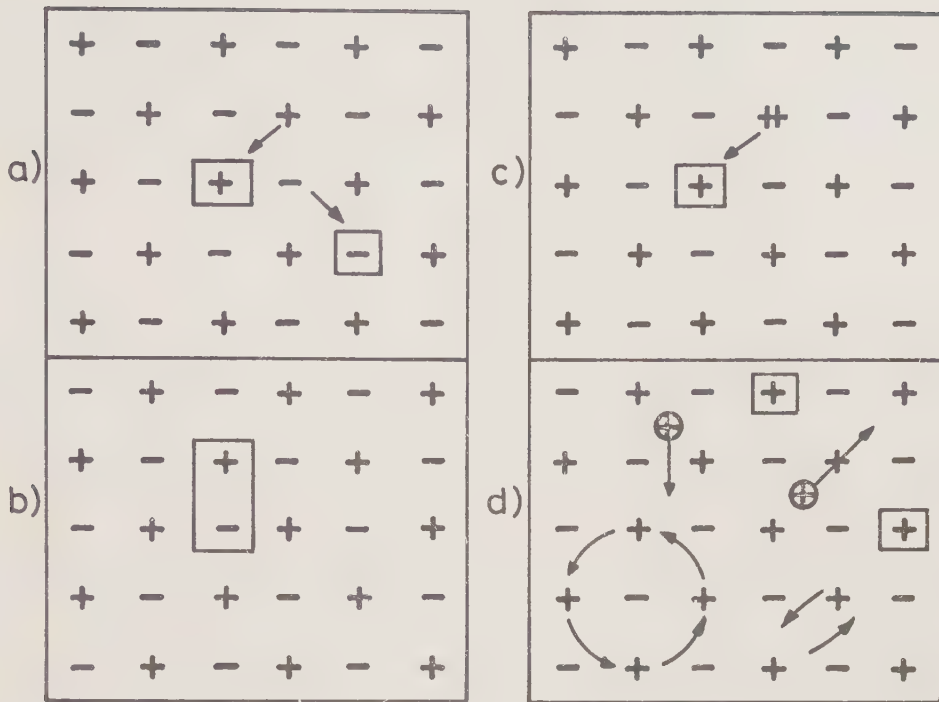


Abb. 3 Diffusionsmechanismen in Ionenkristallen (L 16)
(nach Friauf)

a) Kationen- ($\square+$) und Anionenlücke ($\square-$)

b) Kationenlücken-Anionenlücken-Komplex
(Leerstellenpaar): $\square+\square-$

c) Komplex aus 2-wertigem Fremdion und Kationen-
lücke (die Kationenlücke ist "assoziiert")

d) Zwischengitterion $\oplus$

(Mechanismen: direktes Weiterwandern auf einen benachbarten Zwischengitterplatz oder indirekter Transport über kollinearen Stoß).
Andeutung für Mechanismen des Kationenaustausches (zwischen 2 bzw. 4 Ionen).

Nach der Durchführung eines Diffusionsexperimentes ergibt sich die Frage nach dem überwiegenden Mechanismus in dem bestimmten Fall. Leider erlaubt die Messung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nichtimmer eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten, weil die Form der Temperaturabhängigkeit

$$D = D_0 \cdot \exp(-U/kT) \quad (27)$$

(Die Beziehung (27) ergibt sich aus (17) und (26), wenn man beachtet, daß $x_{\text{Sprung}} = r_0$ ist. Man erhält so (27) mit $D_0 = 1/6 v_0 r_0^2$.)

für die verschiedenen möglichen Aktivierungsprozesse ähnlich ist (L 16). Außerdem sind zur Zeit noch die theoretischen Berechnungen der für die verschiedenen Mechanismen unterschiedlichen Aktivierungsenergien unzulänglich, so daß durch einen Vergleich des experimentell gemäß (27) bestimmten U mit den theoretischen Werten für die möglichen Prozesse keine sichere Aussage über den Mechanismus gewonnen werden kann. Bestimmte Experimente, wie z.B. die Untersuchung der Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, gestatten aber die Unterscheidung zwischen Leerstellen- und Zwischen-gittermechanismus. Außerdem kann bei Ionenkristallen der Platzaustauschmechanismus ausgeschlossen werden (Einleitung, L 3).

Man glaubt heute, daß die Diffusion von Fremdionen in den meisten Fällen über einen Leerstellenmechanismus erfolgt, bzw. daß dieser Prozeß der überwiegende ist (L 10, L 20).

4. Der Leerstellendiffusionsmechanismus (Stasiw, L 20)

Wie bereits abgeleitet wurde (17), kann für den Diffusionskoeffizienten einer Störstelle folgender Ansatz gemacht werden:

$$D = g \cdot r_0^2 \tau \quad (28)$$

Dabei ist r_0 der Sprungweg, g der Geometriefaktor, und Γ ist die Zahl der Sprünge in eine Nachbarlage.

Die Sprungfrequenz ist temperaturabhängig:

$$\Gamma = \nu_0 \exp(-U/kT) \quad (29)$$

Dabei bedeutet U die Platzwechselenergie und ν_0 die Schwingungsfrequenz des Gitterions am absoluten Temperaturnullpunkt. Somit ergibt sich für den Lückendiffusionskoeffizienten:

$$D_{\square} = D_{0\square} \exp(-U/kT)$$

$$D_{0\square} = g r_0^2 \nu_0$$

Aus dieser Beziehung erhält man den Ausdruck für den Selbstdiffusionskoeffizienten eines Gitterions, dessen Diffusion durch Sprünge in benachbarte Leerstellen erfolgt, durch Multiplikation mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Lücken in Diffusionsrichtung in der Umgebung des betrachteten Ions:

$$D_S = D_{\square} w_{\square} = D_{\square} n_{\square} / N \quad (30)$$

Dabei ist $w_{\square}$ die Lückenkonzentration im Gitter ($n_{\square}$ Anzahl der Lücken im Kristallgitter, N Anzahl gleichartiger Gitterbausteine).

Einen ähnlichen Ansatz kann man für die Diffusion von Fremationen machen, die höherwertig als die Ionen des Wirtsgitters sind: z.B. für Cadmiumionen im AgBr-Gitter (L 21). Wenn sich in unmittelbarer Nachbarschaft eines substitutionell in das AgBr-Gitter eingebauten Cd-Ions eine Silberionenlücke befindet, dann kann das Cd-Ion in diese Leerstelle springen. Somit ergibt sich folgender Ansatz:

$$D_F = g r_0^2 \nu_F w_{\square F} \quad (31)$$

($w_{\square F}$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in der Nachbarschaft des Fremdions in Diffusionsrichtung eine Lücke angetroffen wird). Mit $v_F = v_{Fo} \exp(-U_F/kT)$ kann man schreiben:

$$D_F = D_{Fo} \exp(-U_F/kT) w_{\square F} \quad (32)$$

$$D_{Fo} = g r_o^2 v_{Fo} \quad (32a)$$

Beim Einbau eines Cd-Ions in das AgBr-Gitter muß sich pro eingebautem Cd-Ion eine Kationenlücke bilden; die elektrische Neutralität muß erhalten bleiben! Nach der in Abb. 3 gezeigten Modellvorstellung kommt es zur Bildung von Komplexen, wenn sich in der unmittelbaren Nachbarschaft von in ein Gitter substitutionell eingebauten Fremdionen Leerstellen aufhalten. Für den Grenzfall vollständiger Assoziation ($D_F = D_{FA}$) erhält man:

$$D_{FA} = (D_{Fo}/12) \exp(-U_F/kT), \quad (33)$$

denn die Wahrscheinlichkeit $w_{\square F}$ ist der Zahl benachbarter Kationenplätze umgekehrt proportional.

Wird dem Gebilde Fremdion-Leerstelle durch thermische Schwankungen im Gitter ein Energiebetrag zugeführt, der größer als seine Bindungsenergie ist, dann dissoziiert der Komplex durch die Abwanderung einer Lücke. Zur Berechnung von Gleichgewichtskonzentrationen der Komplexe sowie der dissoziierten Lücken und Fremionen kann das Massenwirkungsgesetz verwendet werden (L 20).

5. Die Theorie der Diffusion von Fremdionen nach Lidiard

Lidiards Modell von der Diffusion zweiwertiger Fremdionen in einem 1-1-Gitter (d.h., daß Kationen und Anionen einwertig sind) geht von der im letzten Abschnitt erwähnten Vorstellung aus, daß es z.B. beim substitutionellen Einbau zweiwertiger Kationen als Fremdionen in ein Wirtsgitter zur Entstehung der entsprechenden Anzahl von Kationenleerstellen (oder "Lücken") als zusätzlicher Störstellen kommt. Durch die

Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration über den Wert, der beim reinen Kristall für thermisches Gleichgewicht gegeben ist, wächst der hierdurch bedingte Anteil der elektrischen Leitfähigkeit. Der gemessene Leitfähigkeitszuwachs entspricht aber nicht dem Betrag des für den Fall erwarteten Zuwachses, daß alle Kationenleerstellen frei beweglich sind; daher ist die Vorstellung naheliegend, daß es durch Coulomb-Wechselwirkung von Fremdionen und Lücken zur Ausbildung von elektrisch neutralen Kationen-Kationenleerstell-Komplexen kommt, die keine bevorzugte Wanderung in einem elektrischen Feld zeigen und deshalb auch nicht zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen. Am absoluten Nullpunkt ist im Gleichgewichtszustand jede durch den Einbau eines zweiwertigen Kationes im Gitter gebildete Lücke an dieses Fremdion gebunden, mit steigender Temperatur werden Bindungen aufgebrochen, und für eine bestimmte Temperatur herrscht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen assoziierten und nicht assoziierten Leerstellen. Für das Verständnis von Transportvorgängen, wie z.B. der elektrischen Ionenleitung und der Diffusion, ist die Kenntnis der Komplexkonzentration als Funktion der Fremdionenkonzentration wichtig, zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration kann das Massenwirkungsgesetz benutzt werden; und nach Lidiard können einige Ergebnisse der Theorie der Elektrolyte, wegen der Ähnlichkeit der Problemstellung bei dieser Theorie, mit geringfügigen Änderungen auf den Festkörper übertragen werden. Lidiard benutzt als Modell für die Diffusion zweiwertiger Fremdionen die folgenden Überlegungen (L 10, S. 298 - 301 und S. 337 - 339):

Die molare Konzentration der Fremdionen sei c ; wenn die thermische Fehlordnung vernachlässigt werden kann, entspricht c auch der Lückenkonzentration. Mit der Definition des Assoziationsgrades p (cp ist dann die molare Konzentration der Komplexe) ergibt sich durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die quasichemische Reaktion in Analogie zu schwachen Säuren:

freies Fremdion + dissoziierte Leerstelle $\rightleftharpoons$ Fremdion-Leerstelle-Komplex
der Ausdruck

$$\frac{cp}{(c(1-p))^2} = K_{II}(T) \quad (34)$$

Eine detaillierte thermodynamisch-statistische Behandlung liefert einen expliziten Ausdruck für $K_{II}(T)$, die Massenwirkungskonstante hängt von der Temperatur ab (L 10). Die einfachste Betrachtung definiert das Paar Fremdion-Leerstelle dann als assoziierten Komplex, wenn der gegenseitige Abstand der Entfernung nächster Nachbarn entspricht. Nach Lidiard erhält man den Ausdruck

$$\frac{p}{(1-p)^2} = z_1 c \exp(\Delta G/kT), \quad (35)$$

z_1 ist dabei die Zahl der möglichen verschiedenen Orientierungen des Komplexes im Kristallgitter (für Gitterstrukturen des NaCl-Typus (flächenzentriert) ist z_1 gleich 12). ΔG ist die Gibbssche freie Energie der Assoziation.

Die Gleichung (34) bzw. (35) führt zu Isothermen, die die Änderung des Assoziationsgrades p mit der Konzentration c wiedergeben, in Abb. 4 ist nach Lidiard (L 10) der Kurvenverlauf (gestrichelt gezeichnet) dargestellt. Man sieht, daß die Sättigung ($p \rightarrow 1$) für niedrige Temperaturen schneller erreicht wird. Die ausgezogenen Kurven sind unter Berücksichtigung der Coulombwechselwirkungen zwischen den dissoziierten Störstellen in einer (durch Benutzung von Aktivitätskoeffizienten bei der Anwendung des Massenwirkungsgesetzes) verbesserten Theorie, auf die im V. Kapitel eingegangen werden soll, berechnet worden. Die Zahlen an den Kurven geben den zugehörigen Wert von $kT/(\Delta G)$ an.

Die Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Assoziationsgrades p für drei verschiedene Konzentrationen (L 10), dabei beziehen sich die gestrichelt gezeichneten Kurven wieder auf das einfache Assoziationsmodell (Gleichung 35).

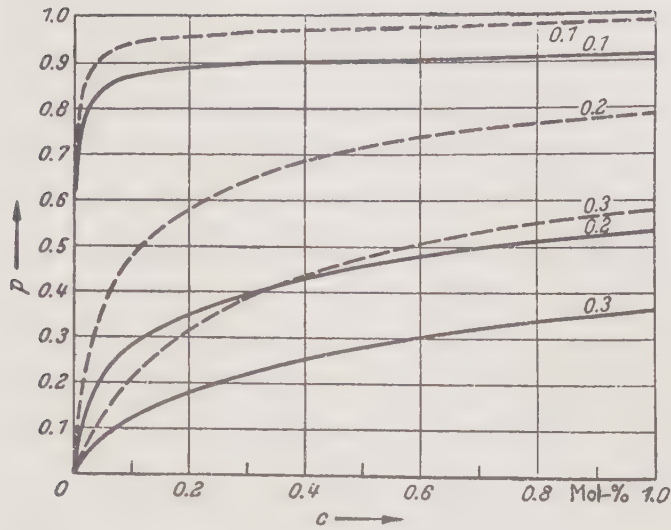


Abb. 4 Abhängigkeit des Assoziationsgrades p von der Fremdionenkonzentration c für drei verschiedene Temperaturen (nach Lidiard, L 10)

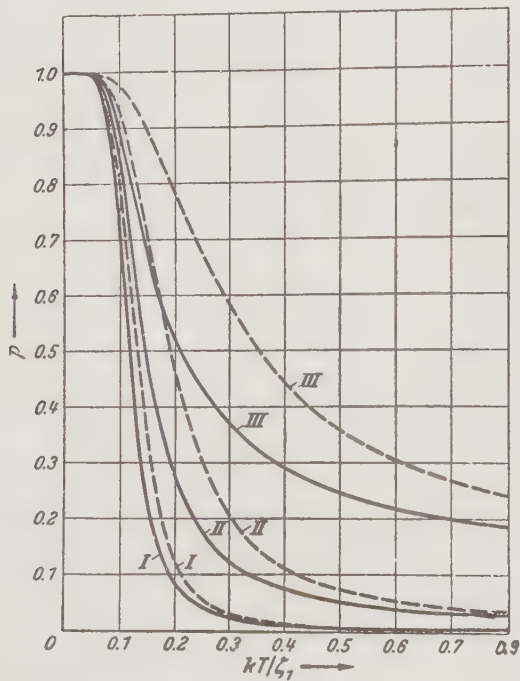


Abb. 5 Abhängigkeit des Assoziationsgrades p von der reduzierten Temperatur $kT/(\Delta G)^*$ für drei verschiedene Konzentrationen:

I: $c = 10^{-4}$ II: $c = 10^{-3}$ III: $c = 10^{-2}$

*) $\zeta_1 \equiv \Delta G$

Diese Gleichungen gestatten aber auch die Berechnung des konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten. Lidiard benutzt die plausible Annahme, daß nur die mit einer Leerstelle assoziierten Fremdionen, also die Komplexe, wandern können; dabei erfolgt der Transportvorgang des Fremdions durch dessen Sprung in eine nächst benachbarte Kationenlücke, der Komplex bewegt sich also durch Gittersprünge sowohl der Fremdionen als auch der Lücken. Nach dieser Vorstellung kann nur der Bruchteil p_c , d.i. die Konzentration der Komplexe, zur Diffusion beitragen (der lokale Konzentrationsunterschied der diffundierenden Teilchen, hier also der Komplexe, bewirkt die Diffusion).

Für ein eindimensionales Problem und den Fall, daß die Komplexe eine genügend lange Lebensdauer haben, so daß sie als diffundierende Teilchen betrachtet werden können, ist somit der Fremdionenfluß am Ort x (L 10):

$$j = -D_{\infty} \, d(p_c)/dx \quad (36)$$

Dabei bedeutet D_{∞} den Sättigungswert des Diffusionskoeffizienten für so genügend hohe Konzentrationen, daß p gegen 1 geht.

Aus dieser Gleichung folgt für den konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten (L 10):

$$D(c) = D_{\infty} \cdot d(p_c)/dc \quad (37)$$

Diese Beziehung bringt zum Ausdruck, daß die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten durch die Änderung des Assoziationsgrades mit der Konzentration gegeben ist. Aus Gleichung (35) folgt schließlich mit Gleichung (37) für $D(c)$ nach Lidiard (L 10):

$$D(c) = D_{\infty} \{ 1 - (1 + 48c \exp(\Delta G/kT))^{-1/2} \} \quad (38)$$

Aus der Gleichung (38) kann man das Verhalten für zwei Grenzfälle ablesen:

1. $c \rightarrow 0: D(c) \rightarrow 24 c \exp(\Delta G/kT)$

(für den Grenzfall kleiner Konzentration ist nach diesem Modell - bei Vernachlässigung der Eigenfehlerordnung - der Diffusionskoeffizient der Konzentration proportional)

2. $c \rightarrow \infty: D(c) \rightarrow D_{\infty}$

(für hohe Konzentrationen strebt $D(c)$ einem Sättigungswert zu)

IV. DIE BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTELLEN TECHNIK

Die in den vorangegangenen Kapiteln erwähnten allgemeinen-theoretischen Überlegungen sollen die Grundlage für die Diskussion der Ergebnisse des für diese Arbeit gewählten Meßproblems bilden. Nach der Beschreibung der Experimente in diesem Kapitel werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse zusammengestellt und die allgemeinen Überlegungen, speziell auf das gewählte Problem bezogen fortgesetzt.

Diese Arbeit entstand im Zusammenhang mit Dotierungsversuchen zur elektrischen Dekoration korpuskularer Spuren im AgCl; sie gilt speziell der Untersuchung der Diffusion von In-Ionen in AgCl-Einkristallen. Die Problemwahl ist aber auch durch folgende Gründe bestimmt:

1. In der Literatur findet man Arbeiten über die Diffusion von Ag^+ und Cd^{++} in AgCl- und AgBr-Kristallen (L 21, L 22). Die Ergebnisse erlaubten interessante Rückschlüsse über den jeweils vorliegenden Diffusionsmechanismus. Da Ag, Cd und In nebeneinanderstehende Vertreter der 2. langen Periode des Periodensystems sind, ist die Untersuchung des Sachverhaltes bei der Diffusion von Indiumionen für einen Vergleich mit den Verhältnissen bei der Ag- und Cd-Diffusion interessant. Man kann annehmen, daß für bestimmte Konzentrationsbereiche des diffundierenden Partners (für die die verschiedene Eigenfehlordnung der erwähnten Silberhalogenide nur noch von geringem vernachlässigbaren Einfluß ist) die Eigenschaften von AgBr und AgCl als Wirtsgitter gut vergleichbar sind.
2. Für die Konzentrationsbestimmung von Indium in einer Probe ist die Aktivierungsmethode besonders günstig. In-115, das mit einer natürlichen Häufigkeit von 95,8 % vorkommt, besitzt den relativ hohen Aktivierungsquerschnitt von 145 barn für thermische Neutronen (L 23). Das entstehende Isotop In-116 m hat eine Halbwertszeit von 54 Minuten.

Das Indium wurde als Verbindung InCl_3 benutzt, indem eine bestimmte Substanzmenge mit einem AgCl-Einkristall in eine Glasampulle eingeschmolzen und anschließend für die Unter-

suchung der Temperaturabhängigkeit jeweils bei einer bestimmten Temperatur getempert worden ist. Nach dieser Diffusionstemperung, bei der InCl_3 aus der Gasphase in den AgCl -Kristall eindiffundierte, wurde die Probe rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt. Dabei kann der bei dieser Temperatur im Zeitraum zwischen Abkühlung und Messung noch stattfindende Stofftransport gegenüber dem bei den höheren Temperaturen vernachlässigt werden.

Der erwartete geschätzte Diffusionskoeffizient erfordert mindestens Temperzeiten von etwa $4,3 \cdot 10^5$ sec. (~ 5 Tage), daher mußte die Probe für die Indiumkonzentrationsbestimmung nachträglich, nach Beendigung des Tempervorganges, aktiviert werden. Der als Zylinder vorliegende getemperte Kristall wurde in Scheiben zerlegt und die jeweilige Indiumkonzentration durch Neutronenaktivierung bestimmt. Dabei mußte bei dieser Methode die Matrix, also die Wirtssubstanz AgCl , mitaktiviert und deren störende Aktivität als Untergrund berücksichtigt werden.

In der Reihenfolge der Versuchsdurchführungen werden in den folgenden Abschnitten die einzelnen Schritte beschrieben:

1. Diffusionstemperung
2. Schneiden der Kristalle
3. Aktivierungsanalyse
Korrekturen
4. Leitfähigkeitsmessung an einem reinen und an einem mit Indiumchlorid dotierten AgCl -Einkristall

1. Diffusionstemperung

Als diffundierende Substanz wurde, wie schon erwähnt, In-III-chlorid gewählt. Es handelt sich beim InCl_3 , das bei Normaldruck nicht schmelzbar ist, um eine stark hygroskopische Substanz, die schon bei 300°C sublimiert. Daher erschien es als das zweckmäßigste Verfahren, den Diffusionsprozeß als Vorgang aus der Gasphase zu untersuchen.

50 mg wasserfreies InCl_3 wurde zusammen mit einem von Harshaw bezogenem AgCl -Einkristall in einem Pyrexglasröhrchen (Ampullenvolumen etwa 3 cm^3) bei einem Restgasdruck von $< 10^{-5}$ Torr eingeschmolzen. Für sämtliche Versuche blieb wegen dieser Wahl von Substanzmenge und Ampullenvolumen der Sättigungsdampfdruck über die gesamte Temperzeit hinweg aufrechterhalten.

Die Temperaturabhängigkeit wurde im Bereich von 300°C bis 407°C gemessen. Obere und untere Grenze sind dadurch gegeben, daß einerseits oberhalb von 407°C der Kristall zu schmelzen beginnt (der Schmelzpunkt von reinem AgCl liegt bei 455°C), und daß andererseits unter 300°C die Temperaturen für einen gut meßbaren Diffusionseffekt relativ hoch zu wählen sind (> 1 Monat).

Der Ofen befand sich schon vor Versuchsbeginn auf der gewünschten Temperatur. Die Glasampulle mit dem AgCl -Kristall und dem InCl_3 wurde während der Diffusionstemperung dauernd mit einem geeichten Chromel-Alumel-Thermoelement kontrolliert. Dabei betrug die Temperaturkonstanz $\pm 1^\circ\text{C}$, und die abgeschätzte Unsicherheit bei der Temperaturmessung mit dem an der Außenwand der Glasampulle angebrachten Thermoelement betrug $\pm 3^\circ\text{C}$.

2. Das Schneiden der Kristalle

Die AgCl -Einkristalle waren als Zylinder mit einem Durchmesser von 11 mm und einer Zylinderlänge von 10 mm ausgebildet. Die Stirnfläche des Zylinders war plan und genau senkrecht zur Zylinderachse. Beim Tempern erfolgte die Diffusion von allen Seiten.

Nach der Diffusionstemperung wurden vom Kristallzylinderdurchmesser 5 mm abgedreht, so daß die Zylinderstirnfläche als Ausgangsfläche für den Diffusionsvorgang betrachtet werden konnte. In einem Vorversuch wurde festgestellt, daß beim Abdrehen von 5 mm am Zylindermantel in genügender Entfernung von der Stirnfläche kein Indium mehr nachweisbar

war. Durch dieses Verfahren war gewährleistet, daß keine Randeinflüsse stören konnten, und somit ergab sich ein lineares Problem.

Nach dem Abdrehen wurden die AgCl-Zylinder mit Technowit-1130b auf einem PVC-Klotz festgeklebt, in der Objekthalteklemme des Leitz-Grundschlittenmikrotomes befestigt und schließlich in 20 μ dicke Scheiben zerlegt. Durch ein Justierverfahren wurde erreicht, daß die Schnittflächen möglichst parallel zur Zylinderstirnfläche waren:

Die Kristalloberfläche wurde parallel zur Ebene der Messerschneide ausgerichtet, indem mit einer geeignet angeordneten Lampe die Form des Schlitzes zwischen Kristallfläche und Messerschneide bei der Hin- und Herbewegung der Kristalloberfläche unter der Messerschneide beobachtet wurde. Durch einen geeigneten Mikrotomvorschub wurde zunächst in 5 μ -Schritten die Kristalloberfläche zur Messerschneide hinbewegt, dabei wurde ständig beobachtet, ob bei der Bewegung des Kristalles die Schlitzbreite konstant blieb. Sobald die Kristalloberfläche mit der Messerschneide Kontakt bekam, wurde der Mikrotomvorschub so eingestellt, daß die Schnitte die gewünschte Dicke bekamen (20 μ).

Nach dem Schneiden wurden die Proben auf einer Mikrowaage gewogen. Das durchschnittliche Gewicht der Proben betrug 2 mg, der durchschnittliche Fehler $\pm$ 0,02 mg.

Nach dem Wägen wurden die Proben zur Bestimmung des In-Gehaltes in den geschnittenen AgCl-Scheiben bei einem thermischen Neutronenfluß von etwa $3 \cdot 10^{11}$ Neutronen/cm²sec in den vertikalen Bestrahlungskanälen des Frankfurter Forschungsreaktors aktiviert.

3. Aktivierungsanalyse

Das natürliche Isotopengemisch von Indium besteht zu 95,77 % aus In 115 und zu 4,23 % aus In-113, der Aktivierungsquerschnitt für thermische Neutronen beträgt beim In-115 145

relativ groß ist. Die Messung wurde mit einem zylindrischen NaJ(Tl)-Szintillator (Höhe und Durchmesser je 3") in Kombination mit einem Sekundärelektronenvervielfacher, Vorverstärker (dieser Teil der Meßanordnung befand sich in einer zylindrischen Pb-Abschirmung), Verstärker und 400-Kanal-Impulshöhenanalysator (TMC) durchgeführt. Die Abb. 7 zeigt das gewonnene Impulshöhenspektrum.

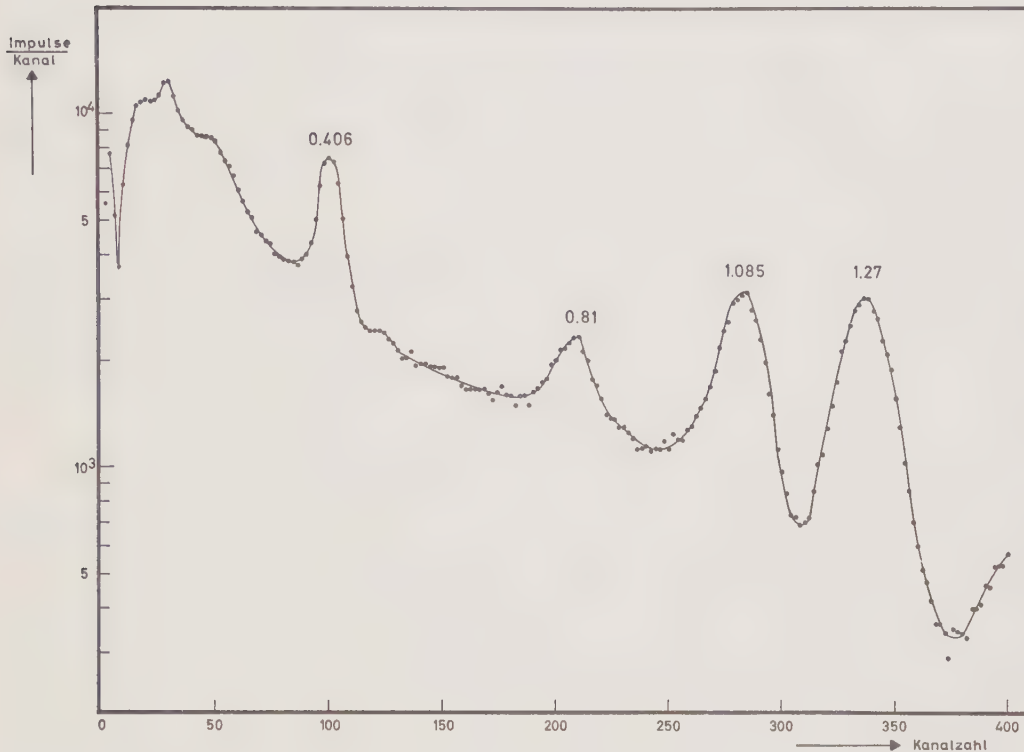


Abb. 7 Impulshöhenspektrum einer neutronenaktivierten Silberchloridprobe (mit 2,8 Mol-% In)

Mit dem Vielkanalanalysator wurde für die Messungen die bei 410 keV liegende γ -Strahlung selektiert und aus der gewonnenen Impulsverteilung die Fläche des Photopeakes bestimmt. Diese ist ein Maß für die in der Meßzeit emittierte γ -Strahlung und damit für die gesuchte In-Konzentration.

Die Meßzeit betrug 40 Minuten; dadurch war bei den gewählten Bedingungen der statistische Fehler für alle Fälle kleiner als 1 %. Die Fläche des Photopeakes wurde durch numerische Integration und Subtraktion des Untergrundes bestimmt.

Sämtliche Zählraten wurden auf den Neutronenfluß im Kanal 2a des Frankfurter Forschungsreaktors bezogen und über eine Zerfallszeitkorrektur auf die integrale Zählrate für einen Meßbeginn unmittelbar nach Bestrahlungsende umgerechnet.

Die relative Ansprechwahrscheinlichkeit der Meßanordnung wurde durch Messungen mit Goldsonden (Au-198, 410 keV) für verschiedene Entfernungen vom Detektor bestimmt; bei Wahl des Nullpunktes 3 cm unter der Detektoroberfläche ergab sich die Gültigkeit des $1/r^2$ -Gesetzes. Mit den so gewonnenen Werten wurden sämtliche Meßwerte auf 1 m Entfernung vom Detektor korrigiert und für ein Probengewicht von 2 mg umgerechnet.

Zur Bestimmung der absoluten Konzentration des In im AgCl wurden Messungen an aktivierten metallischen In-Proben durchgeführt und über Messungen mit Au-Proben geeicht. Für die benutzte Anordnung entsprach 1 Mol-%-In einer korrigierten Zählrate von $1,95 \cdot 10^5$ Impulsen/40 min.

Während einiger Expositionen wurden in Nachbarkanälen Experimente durchgeführt, die eine Änderung des Neutronenflusses in den benutzten Bestrahlungskanälen zur Folge hatte. Daher wurden durch Au-Sondenmessungen die entsprechenden Korrekturfaktoren ermittelt.

4. Leitfähigkeitsmessung an einem reinen und an einem mit Indiumchlorid dotierten Silberchlorideinkristall

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen an einem reinen und einem mit 0.15 Mol-% In-Gehalt dotierten (es wurde InCl_3 verwendet) AgCl-Einkristall durchgeführt. Beide Kristalle sind von Grabner nach dem Bridgman-Verfahren hergestellt und für die Leitfähigkeitsmessungen auf zylindrische Form gebracht worden (mit einem Zylinderdurchmesser von etwa 9 mm und der Höhe von etwa 4 mm).

Für die Messung wurde eine von K. Schmidt entwickelte Leitfähigkeitsmeßzelle verwendet: Die Einkristalle wurden an zwei gegenüberliegenden Seiten mit in Paraffin aufgeschwemmter Aktivkohle als Kontaktierungsmittel bestrichen

und unter leichtem Druck einer Feder zwischen 2 Platinelektroden gelegt (L 25). Vor Beginn jeder Messung wurde die Probe einige Stunden auf einer Temperatur von etwa 410°C gehalten, durch dieses "Einbrennen" war hinsichtlich der Kontaktierung Reproduzierbarkeit gewährleistet (L 25). Nach dem Abkühlen wurde von Zimmertemperatur bis etwa 412°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von ca. 1°C pro Minute gemessen; dabei wurden die Widerstände mit einer Wechselstrombrücke, die mit einer Frequenz von 3 kHz arbeitete, bestimmt. Für die Temperaturmessung wurde mit einem Ni/Cr-Ni Thermoelement gearbeitet; dabei konnten die Temperaturwerte auf etwa 2 Grad genau abgelesen werden (L 25).

Die Ergebnisse der Messungen werden im Kapitel V unter Abschnitt 3 beschrieben und gedeutet.

V. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE UND IHR VERGLEICH MIT DER EINFACHEREN UND EINER VERBESSERTEN THEORIE

1. Meßdaten der Konzentrationsverteilung

Die Abbildungen 8 - 10 zeigen die Abhängigkeit der korrigierten relativen integralen Zählraten von der Schichttiefe für 10 AgCl-Kristalle im Temperaturbereich von 315°C bis zu 407°C . Die ausgezogenen Kurven zeigen den Verlauf angepaßter Komplementärfehlerintegrale; näheres im folgenden Abschnitt.

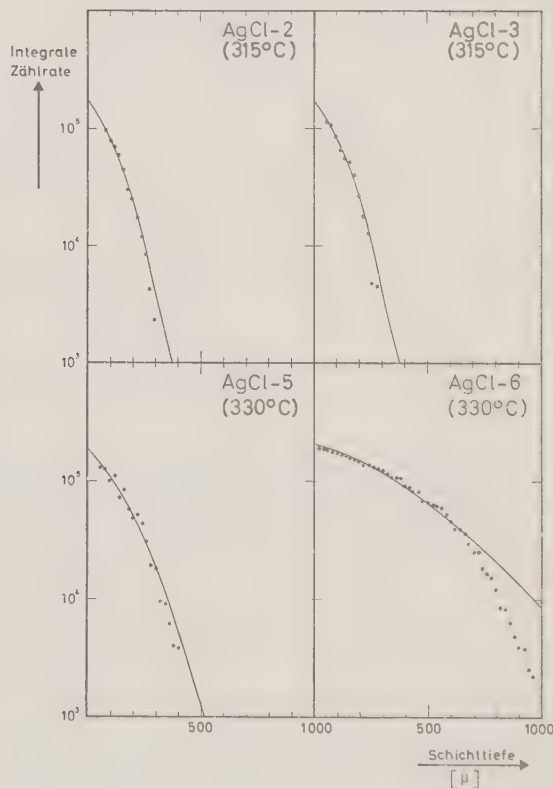


Abb. 8 In-Konzentration als Funktion der Schichttiefe für verschiedene Temperaturen (auf der Ordinate ist die nominierte Zählrate aufgetragen)

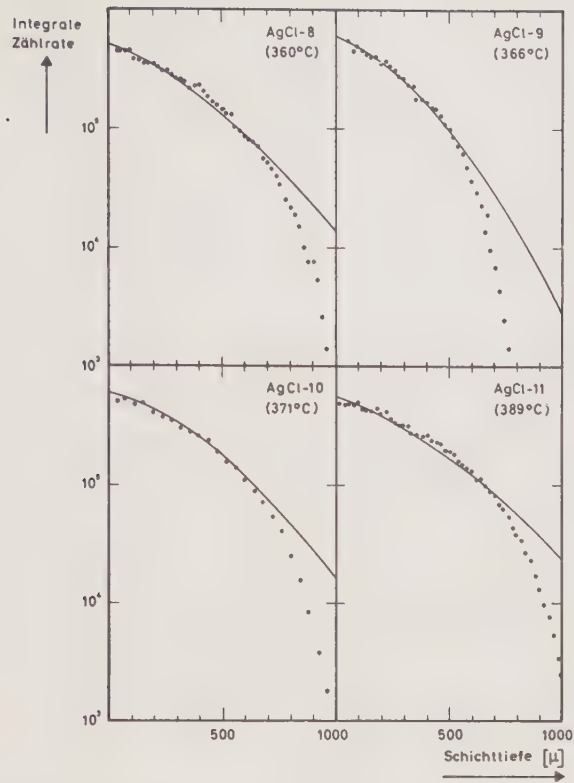


Abb. 9 (siehe Abb. 8)

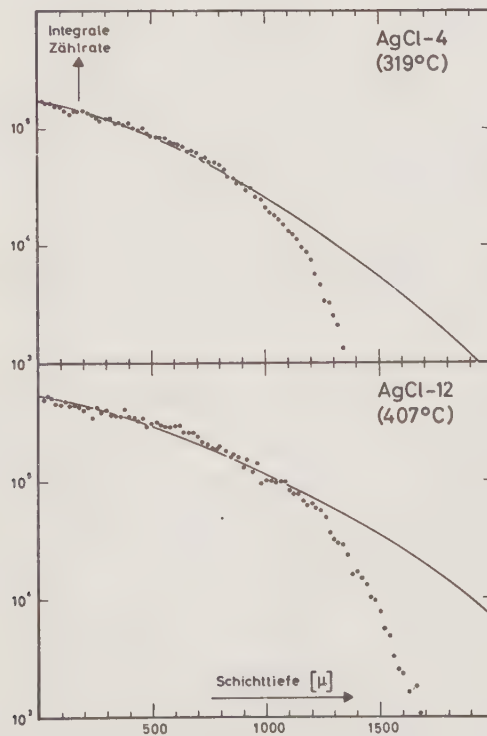


Abb. 10 (siehe Abb. 8)

Für einen Teil der Experimente wurden die Temperzeiten so gewählt, daß Indiumkonzentrationen noch bis zu Schichttiefen von etwa 1000 μ nachweisbar waren (4 - 84 Tage). Bei Temperaturwerten über 330°C beträgt der In-Konzentrationsabfall innerhalb eines 20 μ -Schnittes bei der größten meßbaren Eindringtiefe maximal 0,01 Mol-%, bei einem Integralwert von 0,1 Mol-% In lassen sich zwischen den Deckflächen der zylindrischen Schnitte Konzentrationsdifferenzen von 0,01 Mol-% bis zu 0,04 Mol-% In-Gehalt abschätzen. Diese relativ hohen Werte waren durch die Wahl der Schichtdicke von 20 μ bedingt; bei einem kleineren Mikrotomvorschub zerbröckelten die Proben.

Für den Zusammenhang zwischen Konzentration und Eindringtiefe gilt für eine bestimmte Temperatur und Versuchsdauer (t), wenn der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig ist, die Beziehung (8):

$$c = c_0 (1 - \operatorname{erf} x/2\sqrt{Dt}).$$

Es wurde daher versucht, die ermittelten Werte für die relative Konzentrationsverteilung c/c_0 für die verschiedenen Versuche durch Komplementärfehlerintegrale nach der Methode der kleinsten Quadrate zu approximieren.

2. Approximation der Meßdaten durch Komplementärfehlerintegrale und durch Polynome 3. Grades

Die ausgezogenen Kurven der Abbildungen 8 - 10 zeigen den Funktionsverlauf für die mit einem Maschinenprogramm ermittelten nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßten Parameter c_0 und D. Es ist deutlich zu sehen, daß die Meßwerte nicht durch Komplementärfehlerintegrale angepaßt werden können, der Diffusionskoeffizient also konzentrationsabhängig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit wird auch durch die folgende Darstellung veranschaulicht: Wenn man für die gemessenen der jeweiligen Schichttiefe zugeordneten Konzentrationswerte jeweils das zugehörige inverse Gaussche Fehlerintegral gegen die zugeordnete Schichttiefe

aufträgt, dann müßte man bei Konzentrationsunabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach der Beziehung

$$\operatorname{erf}^{-1} (1 - c/c_0) = x/2\sqrt{Dt}, \quad (39)$$

die direkt aus (8) folgt, eine Gerade erhalten, aus deren Anstieg der Diffusionskoeffizient nach

$$D = 1/(4t \cdot \tan^2 \alpha) \quad (40)$$

ermittelt werden kann. Die Abbildung 11 zeigt die Kurven für zwei AgCl-Kristalle mit der gleichen Temperzeit ($4,3 \cdot 10^5$ sec).

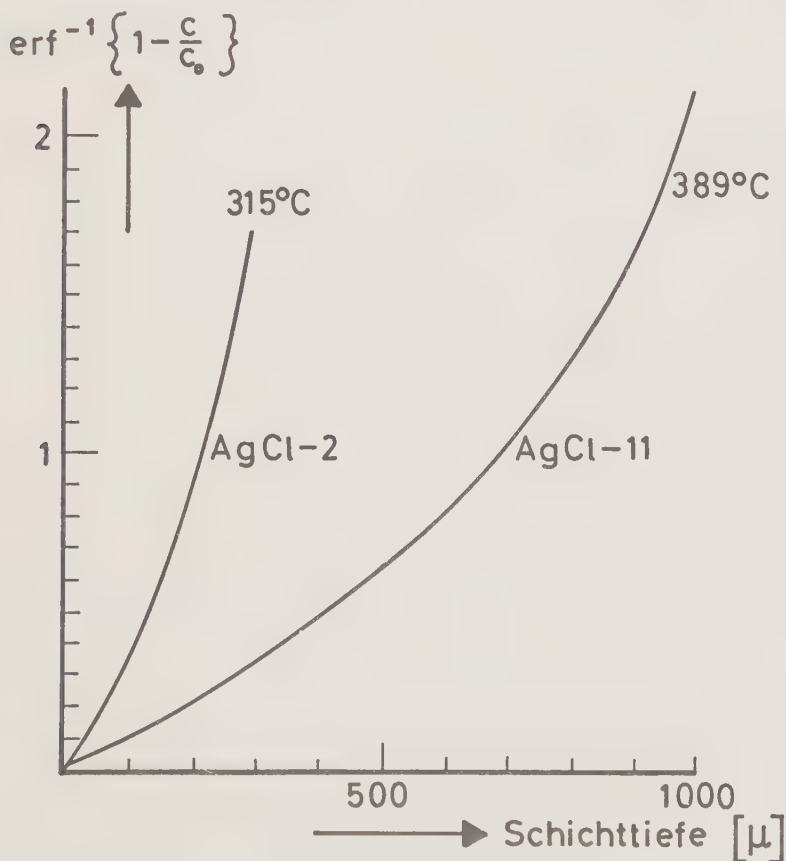


Abb. 11 Inverses Gaussches Fehlerintegral (aus gemessenen Konzentrationswerten) als Funktion der Schichttiefe für zwei bei verschiedener Temperatur mit gleicher Temperzeit ($4,3 \cdot 10^5$ sec) untersuchte AgCl-Kristalle

Es ist zu sehen, daß sich für den Diffusionsvorgang bei der höheren Temperatur (389°C) eine wesentlich stärkere Konzentrationsabhängigkeit als bei der tieferen Temperatur (315°C) ergibt, die zugehörige Kurve ist stärker gekrümmt (weicht stärker vom geradlinigen Verlauf ab) als die Kurve, die aus den Meßdaten bei der niedrigeren Temperatur gewonnen wurde.

Wie im II. Kapitel schon ausgeführt wurde, müssen die Meßkurven bei Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach der sog. Boltzmann-Methode ausgewertet werden, aus der für die gewählten Randbedingungen der Ausdruck (7) folgt, der den zu einer bestimmten Konzentration gehörigen Diffusionskoeffizienten liefert:

$$D(c) \cdot (dc/dx)_c - D(c_0) \cdot (dc/dx)_{c_0} = 1/2 \cdot \int_c^{c_0} x \, dc$$

Für $c \rightarrow 0$ gilt (L 26):

$$D(c) \cdot (dc/dx)_{c \rightarrow 0} \ll D(c_0) \cdot (dc/dx)_{c_0}, \quad (41)$$

so daß aus der Beziehung (7) für $c \rightarrow 0$

$$-D(c_0) \cdot (dc/dx)_{c_0} = 1/2 \cdot \int_{c \rightarrow 0}^{c_0} x \, dc \quad (42)$$

folgt, und somit der Ausdruck (7) durch einfache numerische Integration auswertbar wird:

$$D(c) \cdot (dc/dx)_c = 1/2 \cdot \int_c^{c \rightarrow 0} x \, dc \quad (43)$$

Um die Zuordnung der experimentell erhaltenen Konzentrationswerte zur Schichttiefe durch eine leicht integrierbare Funktion wiederzugeben, wurden die Meßdaten durch Polynome 3. Grades nach der Methode der kleinsten Quadrate approximiert. Die Abb. 12 zeigt als Beispiel für eine Approximation das ermittelte Polynom als ausgezogene Kurve.

Mit den erhaltenen Funktionen $c = c(x)$ läßt sich die Beziehung (43) leicht auswerten.

Bei den Rechnungen ist allerdings zu beachten, daß für die Integrationsgrenze des bestimmten Integrals auf der rechten Seite von (43) ein genügend kleiner c -Wert gewählt werden muß. Zur Illustration dieser Forderung wurde die Gleichung (43) mit einer Funktion $c(x)$ bzw. $x(c)$ ausgewertet, die zu einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten führt (diese Funktion ist das Komplementärfehlerintegral, es gilt $c = c_0 \{1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})\}$).

Für das gewählte Beispiel wurde mit Parameterwerten c_0 und D gerechnet, die sich aus der Auswertung über die Komplementärfehlerintegral-Anpassung für den bei 366°C getemperten Kristall ergaben ($D = 1,77 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$).

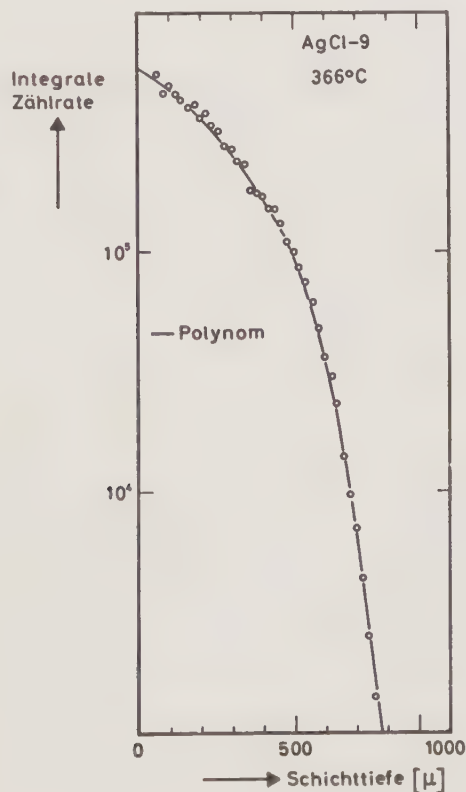


Abb. 12 Approximation des Konzentrationsverlaufes durch ein Polynom 3. Grades

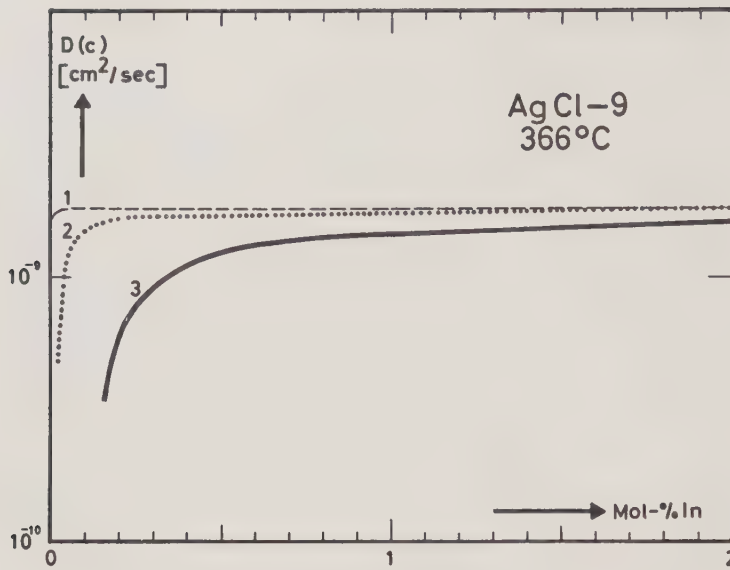


Abb. 13 Auswertung der Lösung "Komplementärfehlerintegral" nach dem Boltzmann-Verfahren

Die Abb. 13 zeigt die Auswertung für die drei Fälle, daß für das Verhältnis $(c \rightarrow 0)/c_0$ jeweils $1,5 \cdot 10^{-4}$ (entspricht der Kurve 1 der Abb.), $5 \cdot 10^{-3}$ (entspricht 2) und $5 \cdot 10^{-2}$ (entspricht 3) gewählt wurde. Man sieht, daß für eine genaue Auswertung

$$c/c_0 \leq 1,5 \cdot 10^{-4}$$

gewählt werden muß, damit die Ergebnisse etwa ab 0.04 Mol-% Fremddotierung der Forderung der Konstanz des Diffusionskoeffizienten bei der Lösung "Komplementärfehlerintegral" entsprechen. Das bedeutet für die durchgeführten Messungen, daß die untere Integrationsgrenze bei 0.0002 Mol-% In-Gehalt liegt. Da diese kleinen Konzentrationen aber nicht bestimmt werden konnten, wurde bis zur Konzentration $10^{-4} c_0$ extrapoliert und in den Grenzen von c_0 bis $10^{-4} c_0$ nach (43) ausgewertet. Die Abb. 14 und 15 zeigen die Ergebnisse.

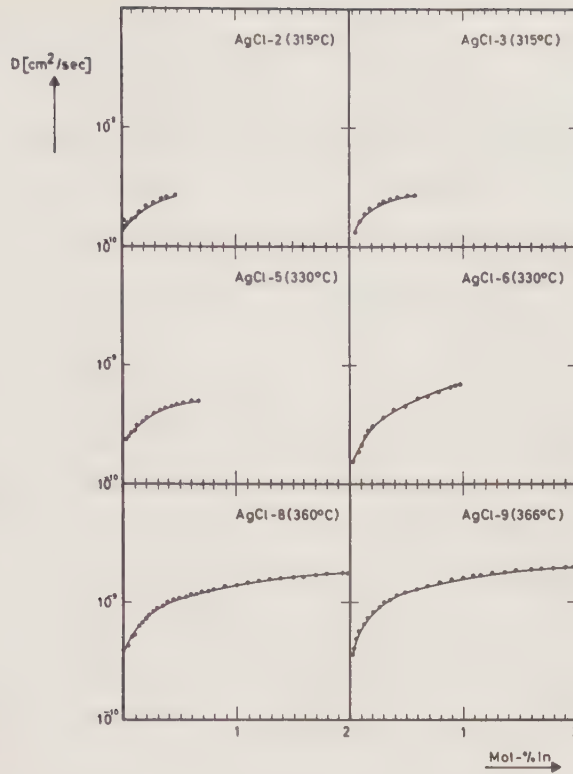


Abb. 14 Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten verschiedener Kristalle bei verschiedenen Temperaturen (Auswertung der exp. Konzentrationskurven nach dem Boltzmann-Verfahren)

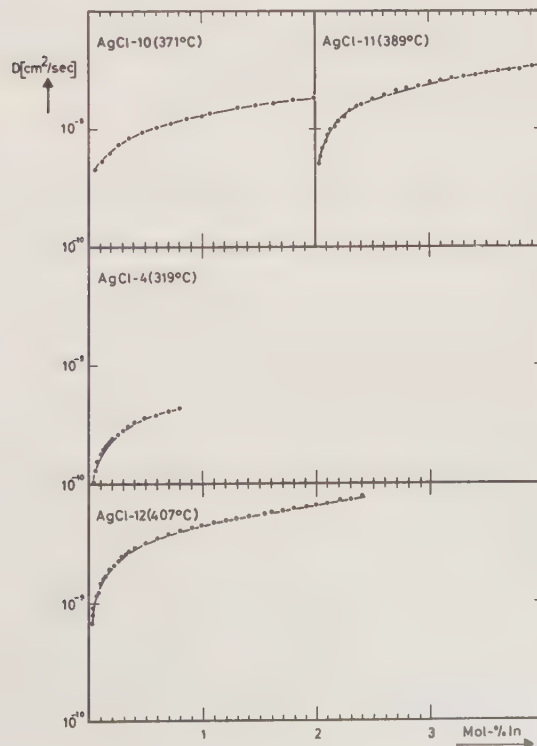


Abb. 15 (siehe Abb. 14)

Es ist zu sehen, daß der Diffusionskoeffizient mit der Konzentration vom In-Gehalt zunimmt, und daß für höhere Konzentrationen ein Sättigungsdiffusionskoeffizient zu erwarten ist. Wegen der begrenzten Löslichkeit vom Indium im AgCl-Kristall kann dieser Wert aber nicht erreicht werden, außerdem enthalten die experimentellen Meßkurven mit Temperaturwerten unter 360°C aus dem gleichen Grund nur einen geringen Informationswert. Der Funktionsverlauf der in den Abb. 14 und 15 dargestellten Kurven entspricht qualitativ den Erwartungen, die sich aus dem Modell der im Kapitel III (Abschnitt 5) dargestellten einfachen Assoziationstheorie von Lidiard ergeben (Gleichung (38)). Im nächsten Abschnitt wird eine Leitfähigkeitsmessung als Beweis für die Existenz von Kationenlücken diskutiert und die Frage nach der Möglichkeit eines Wertigkeitswechsels der Indiumionen beim Einbau in das AgCl-Gitter behandelt. Danach wird ein Ansatz zur Verbesserung der einfachen Assoziationstheorie angegeben, und es werden die in den Abb. 14 und 15 dargestellten Meßkurven mit diesem Assoziationsmodell verglichen. Im übernächsten Abschnitt werden nach der Darstellung eines Modells, das die weitreichende Coulomb-Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Störstellen mit ihrem Einfluß auf das Assoziationsverhalten berücksichtigt, die Meßdaten mit dieser der Debye-Hückel-Theorie der Elektrolyte entsprechenden verbesserten Assoziationstheorie verglichen.

3. Löslichkeit vom Indiumchlorid im AgCl. Existenz von Kationenlücken.

Das im vorigen Abschnitt erwähnte Assoziationsmodell ist dann anwendbar, wenn Fremdionen mit einer von den Wirtsgitterionen verschiedenen Wertigkeit auf Gitterplätzen eingebaut werden. Der Einbau von z.B. 2-wertigen Kationen in das AgCl-Gitter führt dann zur Bildung von Kationenleerstellen, diese machen sich durch eine charakteristische Veränderung des Leitfähigkeitsverhaltens im betreffenden Temperaturbereich bemerkbar. Aus der Leitfähigkeitsmessung ist auch die Konzentration der Kationenlücken zu entnehmen, und

da die Indiumkonzentration durch Aktivierungsanalyse relativ genau zu bestimmen ist, kann man aus den entsprechenden Messungen unter der Voraussetzung der Löslichkeit des Zusatzes die Wertigkeit des eingebauten Zusatzinons ermitteln (bei zweiwertig eingebautem Zusatz sind Zusatz- und Lückenkonzentration gleich, bei dreiwertigem Zusatz wird die Lückenkonzentration zur Ladungskompensation doppelt so groß).

Wenn aber die Löslichkeitsgrenze für den Zusatz überschritten wird, dann kommt es zu Ausscheidungen. Das Zustandsdiagramm kann die Information liefern, ob nur der reine Fremdzusatz oder zusätzlich noch ein Anteil der Wirtssubstanz ausgeschieden wird (L 27).

Die Abb. 16 zeigt das von A.P. Vowkogen und J.A. Fialkow aufgenommene Zustandsdiagramm für das System AgCl-InCl_2 (L 28).

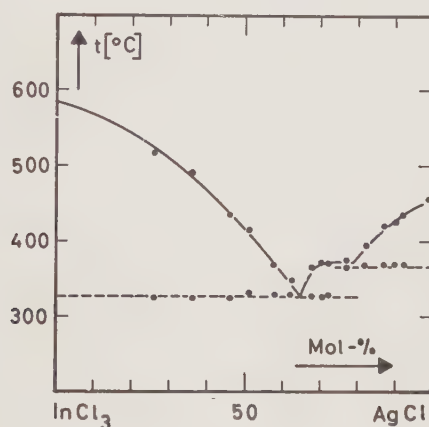


Abb. 16 Schmelzdiagramm des Systems InCl_3 - AgCl
(nach Vowkogen und Fialkow, L 28)

Man sieht, daß das System wahrscheinlich eine Verbindung bildet, im Molverhältnis 1:3 von InCl_3 und AgCl . Eutektische Schmelzpunkte liegen bei 369°C und 329°C .

J. Hauck hat InCl_3 und AgCl in dem der Verbindung entsprechenden Molverhältnis vermengt und das System einer Differentialthermoanalyse unterworfen. Dabei wurden die Ausgangssubstanzen in einem vor Luftfeuchtigkeit geschützten Manipulierkasten (glove-box) gemischt und anschließend in

ein Probegefäß aus Feinsilber gebracht. Für die Untersuchung wurde eine vollautomatische, elektronisch gesteuerte DTA-Apparatur der Firma Linseis, Selb/Bayern, benutzt. Es wurde in einem über Phosphorpentoxid getrocknetem Stickstoffstrom gearbeitet. Die Probetiegelchen wurden mit einem Deckel verschlossen, um die Substanz beim Einbringen in das Reaktionsrohr gegen Luftfeuchtigkeit und während der Reaktion gegen den durchströmenden Stickstoff weitgehend abzuschließen. Die Proben (Substanzgemisch und Vergleichssubstanz MgO) wurden mit 5 Grad pro Minute aufgeheizt, die Temperaturen waren auf 10°C reproduzierbar (L 29). Bei dieser Untersuchung wurden die Temperaturen von 330°C (Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches) und 377°C (wahrscheinlich Schmelzpunkt der Verbindung) als charakteristische Temperaturen festgestellt.

Die Frage der Mischbarkeit zwischen InCl_3 und AgCl läßt sich auf Grund des von Vowkogen und Fialkow aufgenommenen Schmelzdiagrammes nicht klären. Zur Bestimmung des Existenzbereiches einer Mischkristallphase könnte man an verschiedenen dotierten Proben röntgenographisch diejenige Konzentration bestimmen, bei der maximale Gitteränderung vorliegt, die also der Mischbarkeitsgrenze entspricht. Bei den röntgenographischen Untersuchungen der Silberhalogenide ist allerdings die Photolyse durch die Röntgenstrahlung als zusätzlicher Effekt zu berücksichtigen.

Für eine Messung bei Zimmertemperatur wurden InCl_3 und AgCl im Molverhältnis 1:3 gemischt und geschmolzen. Anschließend wurde die Schmelze im Mörser zerrieben. Die Vermessung des 600-Reflexes zeigt innerhalb der Fehlergrenzen, daß - wenn eine Mischkristallphase existiert - die Gitterkonstante des Mischkristalles AgCl-InCl_3 0.01 % kleiner als die des reinen AgCl -Kristalles ist (zum Vergleich: eine Messung von Teltow am AgBr bei 300°C, dem LiBr zugegeben wurde, ergab 0.02 prozentuale Zunahme der Gitterkonstanten des Mischkristalles (bei 1 Mol-% Zusatz) gegenüber dem reinen Kristall (L 30)).

Es wurden keine weiteren Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt, da die Messung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit an In-dotierten AgCl-Einkristallen bei geringem experimentellen Aufwand die gewünschte Information über Existenz und Konzentration von Kationenlücken liefert.

Abb. 17 zeigt das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessung an einem mit 0.15 Mol-% In dotierten AgCl-Einkristall im Vergleich zur Messung am reinen Kristall (beide Kristalle wurden von Grabner nach dem Brädgman-Verfahren hergestellt). Die Darstellung, bei der $\ln(\sigma T)$ gegen $10^3/T$ aufgetragen ist, zeigt für den dotierten Kristall deutlich den bekannten Verlauf anomaler AgCl-Mischkristalle in Abhängigkeit von der Temperatur (L 31).

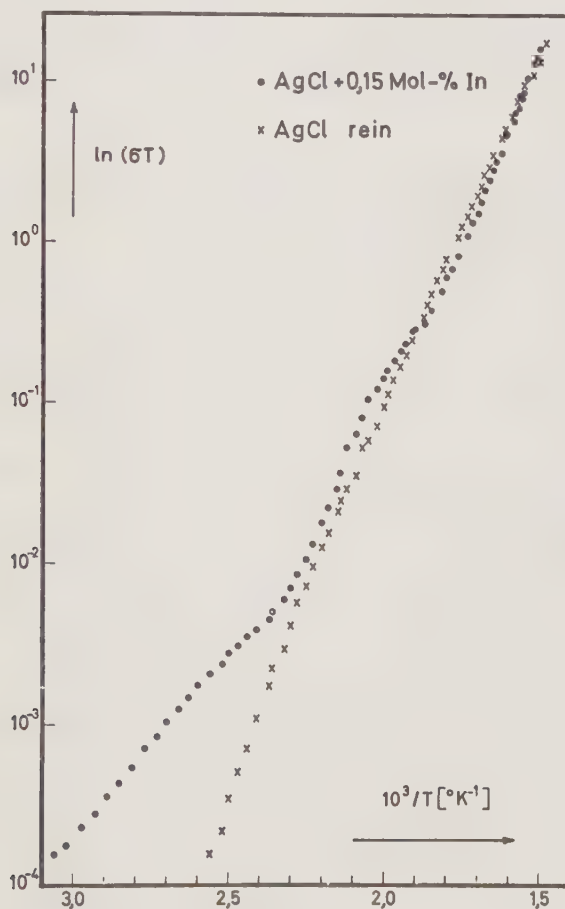


Abb. 17 Leitfähigkeit eines reinen und eines mit In dotierten AgCl-Einkristalls als Funktion der Temperatur

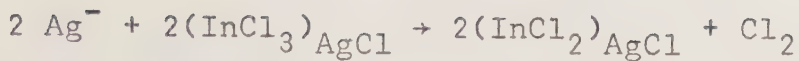
Damit kann es als gesichert angesehen werden, daß die Indiumionen substitutionell auf Silberionengitterplätzen eingebaut werden.

Der gekrümmte Verlauf im Temperaturbereich von 162°C bis 226°C ist möglicherweise auf eine Zunahme der Löslichkeit des InCl_3 im AgCl -Gitter zurückzuführen, die vorliegenden Meßergebnisse lassen jedoch noch keine endgültige Deutung zu. Eine Aktivierungsanalyse des dotierten Kristalles ergab einen annähernd homogenen In-Gehalt von $(0,16 \pm 0,02)$ Mol-% In. Vergleicht man den Verlauf der Leitfähigkeitskurve im Bereich oberhalb von 226°C mit entsprechenden Meßergebnissen an Cd-dotierten AgCl -Kristallen, so entspricht dieser etwa dem Verhalten eines mit 0,15 Mol-% Cd dotierten Kristalles. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß In im AgCl -Gitter im zweiwertigen Zustand vorliegt. Diese Annahme stimmt mit den im V. Kapitel angegebenen Rechenergebnissen einer entsprechenden theoretischen Abschätzung überein.

4. Theoretische Annahmen und Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Theorie

a) Diskussion der Annahme des Wertigkeitswechsels der Indiumionen beim Einbau in das AgCl -Gitter

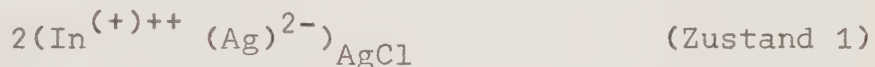
Wenn Indiumionen im dreiwertigen Zustand substitutionell in das AgCl -Gitter eingebaut würden, dann müßten zur Ladungskompensation zwei Kationenlücken gebildet werden. Wenn dagegen der Einbau im zweiwertigen Zustand erfolgt, dann wird zur Ladungskompensation nur eine Lücke benötigt. Zu einer Abschätzung der Möglichkeit des Wertigkeitswechsels kommt man über folgende Überlegung: Wenn die Arbeit, die im Falle dreiwertigen Einbaues zur Bildung der zweiten (gegenüber zweiwertigem Einbau zusätzlichen) Lücke erforderlich ist, größer ist als die für die Reduktion vom dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand erforderliche Arbeit, oder wenn bei der Reduktion Energie gewonnen wird, dann ist zu erwarten, daß die Fremdionen zweiwertig eingebaut werden. Es muß also die für die Reaktion



erforderliche Energie abgeschätzt und mit der für die Kationenlückenbildung (Ag^-) im AgCl -Gitter erforderlichen Energie verglichen werden. Ein entsprechendes Resultat der Abschätzung kann das aus den Leitfähigkeitsmessungen erhaltene Ergebnis für den Wertigkeitswechsel verständlich machen.

Lidiard (L 10) hat ein Modell angegeben, da die Abschätzung der Energie für die Reduktion zweiwertiger Fremdionen, die in Alkalihalogenide eingebaut sind, gestattet. Das Schema für die Energieabschätzung soll hier - übertragen auf den Fall der Reduktion dreiwertiger Indiumionen im AgCl -Gitter - zunächst kurz wiedergegeben werden:

Man betrachtet als Ausgangszustand zwei im AgCl -Gitter eingebaute InCl_3 -Moleküle und symbolisiert dies durch:



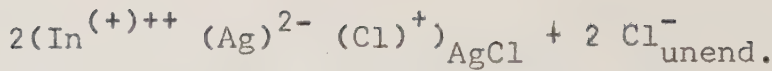
(das am In indizierte ++ symbolisiert die Überschußladung im AgCl -Gitter; $(\text{Ag})^{2-}$ bedeutet, daß zwei Silberionenlücken gebildet wurden).

Der Einbau im Zustand $\text{In}^{(+)+}$ erfordert für beide Moleküle zusammen vier neue Kationenplätze und ebensoviele neue Anionenplätze im Kristall. Zwei In-Ionen im Zustand $\text{In}^{(+)+}$ auf normalen Kationengitterplätzen erfordern dagegen nur je zwei neue Kationen- und Anionenplätze, der Zustand sei durch

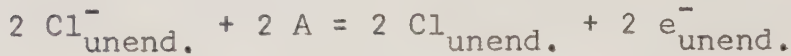


symbolisiert. Zur Energieabschätzung für die Reduktion werden die folgenden Operationen betrachtet:

1. Ausgehend vom Zustand 1 werden zwei Chlorionen Cl^- aus dem Kristall entfernt und in einen unendlichen Abstand gebracht, dabei ist die doppelte Anionenlückenbildungsenergie $2W_{\text{O}}^-$ aufzubringen:



2. Nach der Operation 1 wird von beiden Chlorionen je ein Elektron abgetrennt. Dabei ist die doppelte Elektronenaffinität vom Chlor aufzubringen (2A):



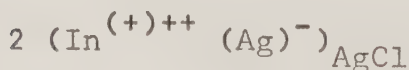
3. Die nach dem Schritt 2 erhaltenen neutralen Chloratome werden unter dem Energiegewinn F zum Molekül vereinigt:



4. Der nach dem Teilschritt 1 im Kristallgitter erreichte Zustand unterscheidet sich (bis auf die Ladung der Indiumionen) vom Endzustand (Zustand 2) dadurch, daß noch gegenüber dem Endzustand zwei Leerstellenpaare überzählig sind. Die Entfernung dieser Leerstellenpaare aus dem Kristall (Platzaustausch zwischen jeweils zugeordnetem Ion und Lücke, Zuführung von je zwei Silber- und Chlorionen in unendlichem Abstand) führt zum Energiegewinn:

$$2 (W_{\text{O}}^+ + W_{\text{O}}^- - W_{\text{L}}),$$

dabei ist W_{O}^+ Symbol für die zum Transport eines Kations ins Unendliche erforderliche Energie und W_{L} die Bezeichnung für die mittlere Gitterenergie pro Ionenpaar. Der nach dieser Operation erreichte Zustand kann durch die folgende Schreibweise bezeichnet werden:



5. Die beim Teilschritt 2 den Chlorionen abgetrennten Elektronen werden zur Reduktion der $\text{In}^{(+)+}$ -Ionen benutzt. Dabei gewinnt man die doppelte Ionisationsenergie $2I$; es ist aber auch die doppelte potentielle

Energie aufzubringen, die jeweils dem Potentialunterschied zwischen dem Zustand $\text{In}^{(+)+}$ und $\text{In}^{(+)+}$ im Kristallgitter entspricht. Dieser letztere Energiebetrag werde durch $2M$ bezeichnet. Mit dieser Operation ist der Endzustand erreicht:



Die Energiebilanz der Operationen 1 bis 5 liefert den für die Reduktion erforderlichen Energiebetrag:

$$E_R = 2 W_O^{-} + 2 A - F - 2(W_O^{-} + W_O^{-} - W_L) - 2 I + 2 M$$

$$E_R = 2 W_L + 2 A - F - 2 W_O^{+} - 2 I + 2 M \quad (44)$$

Je nach dem Vorzeichen der Größe E_R erfolgt Wertigkeitswechsel oder Einbau im ursprünglichen Ionisationszustand: Ist E_R positiv und groß gegen W_O^{+} , dann wird der Einbau der Indiumionen im dreiwertigen Zustand zu erwarten sein, dagegen wird bei negativem oder gegen W_O^{+} kleinem E_R die Reduktion zum zweiwertigen Zustand wahrscheinlich. Aus Gleichung (44) ist ersichtlich, daß für diese Energieabschätzung alle Größen bis auf M und W_O^{+} bekannt sind. M und W_O^{+} können durch genaue Gitterrechnungen ermittelt werden. Der Gedankengang, der zu den Rechnungen führt, sei zunächst kurz wiedergegeben:

Die Ausbauarbeit W_O^{+} zur Entfernung eines Kations vom normalen Gitterplatz ins Unendliche ist nicht durch die potentielle Energie dieses Ions in bezug auf die übrigen Gitterionen gegeben, da bei der Entfernung eines Ions im Gitter am ursprünglichen Platz dieses Ions eine Überschußladung entsteht und diese die Umgebung polarisiert. Diese Elektronen- und Ionen-(Verschiebungs-)polarisation, die beim Ausbau eines Ions freigesetzt wird, verkleinert die Ausbauarbeit beträchtlich gegenüber dem Fall, daß das Gitter starr wäre; im starren nicht polarisierbaren Kristall wäre die Ausbauarbeit gleich der negativen potentiellen Energie des Ions in Normallage.

Der folgende Gedankenversuch für einen Kreisprozeß gestattet die Bestimmung der Ausbauarbeit (L 20):

Das auszubauende Ion (Gitter- oder Fremdion) wird vom ursprünglichen Gitterplatz ins Unendliche gebracht, dabei wird die Lager der übrigen Gitterionen festgehalten (d.h. das Gitter wird als starr angesehen). Die erforderliche Energie sei E_A . Danach läßt man die Gitterionen in ihre neuen Gleichgewichtslagen übergehen, dabei wird die Polarisationsenergie P_A gewonnen. Anschließend bringt man das ausgebaute Ion an seinen ursprünglichen Gitterplatz zurück, dabei soll der Zustand des Gitters nicht verändert werden. Die dabei gewonnene Energie E_E ist kleiner als E_A . Der Ausgangszustand wird erreicht, indem die Gitterionen ihre alte Ausgangslage wieder einnehmen, dabei wird die Energie P_E frei. Für die Energiebilanz ergibt sich:

$$E_A - P_A - E_E - P_E = 0 \quad (45)$$

Für die Ausbauarbeit $W_A = E_A - P_A = E_E + P_E$ ergibt sich unter der Voraussetzung $P_A = P_E$:

$$W_A = (1/2) \cdot (E_A + E_E) \quad (46)$$

Diese Beziehung zeigt, daß man die Ausbauarbeit bestimmen kann, wenn man die potentielle Energie des Ions im Ausgangszustand und im Zustand des veränderten Gitters bei gleicher Ausgangslage berechnen kann. Das für diese Rechnungen verwendete Modell des Kristalles stammt von Mott und Littleton (L 32) und wurde von Brauer erweitert (L 33). Es ergibt sich z.B. für die Ausbauarbeit eines Kations bei (000) aus einem Gitter der NaCl-Struktur (die Beziehung wurde aus den Gleichungen 10.1 bis 14.3 bei (L 10) hergeleitet):

$$W_O^+ = (e^2/a) \cdot (K_M + 3 v/(1-v) - 3 m/(1-v)^2 - P - w \cdot v) - (1/2) \cdot V_{Ab} \quad (47)$$

Dabei ist K_M die Madelungzahl und v die Relativverschiebung der Nachbarn. Die Größe m hängt mit dem Dipolmoment p der

sechs nächsten Nachbarn, die bei diesem als erste Näherung bezeichneten Modell gesondert betrachtet werden, über die Beziehung $p = e \cdot a \cdot m$ zusammen (e ist die Elementarladung, a die Hälfte der Gitterkonstante). Der Proportionalitätsfaktor w folgt aus den Rechnungen von Mott und Littleton, wenn man die von Brauer eingeführte zusätzliche Berücksichtigung elastischer Gitterverzerrungen beachtet. In der Klammer des Ausdruckes (47) stehen 5 Teilbeträge: Der erste ist der Madelungenergie zugeordnet, der zweite und dritte berücksichtigt Energiebeiträge durch Verschiebungs- und Elektronenpolarisation der sechs nächsten Nachbarn, das vierte und fünfte Glied liefert Beiträge durch Polarisation (P) und elastische Verschiebungen aller übrigen Ionen. Schließlich gibt der außerhalb der Klammer stehende Beitrag $1/2 V_{Ab}$ die Berücksichtigung der Born-Mayerschen Abstoßungsenergie.

Zur genauen Berechnung des Ausdruckes (47) benutzt man Gleichungen, die die Gleichgewichtsbedingung zwischen attraktiven und repulsiven Kräften an den nächsten Nachbarn des betrachteten auszubauenden Ions ausdrücken (L 10). Aus diesen Gleichungen erhält man Werte für v und m , mit denen man nach (47) die Ausbauarbeit berechnen kann.

Zur Vereinfachung der Abschätzung der nach (44) zu berechnenden Reduktionsenergie wurden die Größen v und m näherungsweise folgendermaßen berechnet.

1. Für v z.B. zwischen (000) und (100) wurde für $v_{(100)}$

$$v_{(100)} = (r_S + r_A - a) \cdot (1/a)$$

gesetzt, wenn ein Kation auf (000) saß (r_S bedeutet den Störionenradius des Fremdions - bei Kationenlücken wurde r_S durch die anschaulich naheliegende Beziehung $r_S = (r_{Cl^-}) \cdot (2^{1/2} - 1)$ abgeschätzt - und r_A bedeutet den Anionenradius). Für sämtliche Rechnungen zur Abschätzung der Reduktionsenergie wurden die von Goldschmidt angegebenen Ionenradien verwendet.

2. Der für die Berechnung der Größe m erforderliche Wert der resultierenden elektrischen Feldstärke am Ort (100), der sich aus Beiträgen der nächsten 5 (100)-Ionen und aller übrigen Ionen (die von den Nachbarn von (000) getrennt behandelt werden) ergibt, wurde nach Beziehungen von Gurney und Mott (L 2) berechnet.

Diese vereinfachten Rechnungen, durchgeführt für Ablösearbeiten der Kationen im NaCl-, KCl- und AgCl-Gitter, ergaben im Mittel 10 % größere Werte als die entsprechenden Ergebnisse, die aus den exakteren Rechnungen, berechnet aus der Gleichgewichtsbedingung, folgen. Exakte Berechnungen sind von Reitz und Gammel (L 34), Bassani und Fumi (L 35) sowie von Kurosawa (L 36) durchgeführt worden.

Für die Berechnung der Reduktionsenergie E_R nach (44) braucht man außer W_O^+ die Größe für den Potentialunterschied M .

Diese Größe M wurde wie folgt abgeschätzt:

Zunächst betrachtet man - bei Vernachlässigung der Abstoßungsenergien (L 10) - den Energieunterschied der potentiellen Energien des $In^{(+)++}$ im normalen Gleichgewichtszustand im Gitter und in einem Zustand, bei dem Ionenverschiebungs- und Elektronenpolarisation sowie der von der elastischen Verschiebung herrührende Anteil der Umgebung des Zustandes $In^{(+)++}$ entspricht. Oder: Es wird der Potentialunterschied am Ort eines Fremdions $In^{(+)++}$ berechnet, der dem Unterschied der beiden Zustände $P(In^{(+)++})$ und $P(In^{(+)})$ der Umgebungspolarisation entspricht. Eine ähnliche Betrachtung, wie sie bei (45) durchgeführt wurde, führt zu der Beziehung:

$$P = (1/2) \cdot (E_A - E_E) \quad (48)$$

Dabei bedeutet E_A die elektrostatische Energie eines $In^{(+)++}$ -Ions in der zugeordneten im Gleichgewicht befindlichen Umgebung. E_E bedeutet die elektrostatische Energie, die dem $In^{(+)++}$ -Ion im Feld der einem Zustand $In^{(+)}$ entsprechenden Polarisation zuzuordnen ist.

Nachdem im Gedankenversuch die Polarisationsenergie P zugeführt wurde, berücksichtigt man den Potentialunterschied zwischen $\text{In}^{(+)+}$ und $\text{In}^{(+)+}$ bei gleicher Umgebungspolarisation $P(\text{In}^{(+)+})$:

$$E_E - E_{\text{In}^{(+)+}}$$

Da die diesen beiden Potentialen entsprechende Umgebungspolarisation schon jeweils die dem Gleichgewichtszustand $P(\text{In}^{(+)+})$ entsprechende Größe hat, kann man mit $E_{\text{In}^{(+)+}} = (2/3) \cdot E_E$ und $E_E \leq E_A$ für den Betrag der gesuchten Größe M die folgende Abschätzung erhalten:

$$M = (1/2) \cdot (E_A - E_E) + E_E - E_{\text{In}^{(+)+}} \leq (1/3) \cdot E_A \quad (49)$$

$E_A/3$ wurde nach einem ähnlichen Verfahren wie W_O^+ berechnet.

Zur Kontrolle dieser Abschätzung wurden E_A -Werte für den Fall berechnet, daß in die Alkalihalogenidgitter NaCl und KCl die Fremdionen $\text{Cd}^{(+)+}$, $\text{Ca}^{(+)+}$ und $\text{Sr}^{(+)+}$ eingebaut waren. Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für $E_A/2$ (die Abschätzung $E_A/2$ für M ergibt sich für den Wertigkeitswechsel von zweiwertigen in einwertige Fremdionen), die in 1. Näherung nach dem angegebenen Verfahren berechnet worden sind, im Vergleich mit den genaueren Rechnungen von Bassani und Fumi (L 35), die einer Arbeit von Lidiard entnommen wurden (L 20).

Man sieht, daß die in der Tabelle angegebenen Schätzwerte nicht mehr als 10 % von den genaueren Werten abweichen und immer größer als diese sind

Die Berechnung von (44) bis (49) für die Zustandsänderungen von $\text{In}^{(+)+}$ in $\text{In}^{(+)}$ und von $\text{In}^{(+)+}$ in $\text{In}^{(+)+}$ wurde mit folgenden Werten durchgeführt:

$$\begin{aligned} W_L &= 8.9 \text{ eV (L 36)}, \quad \Delta = 3.7 \text{ eV (L 10)}, \quad F = 2.5 \text{ eV (L 10)}, \\ I(\text{In}^{++}) &= 18.9 \text{ eV (L 37)}, \quad I(\text{In}^{+++}) = 28.0 \text{ eV (L 37)}, \\ W_O^+ &= 5.5 \text{ eV (L 36)}. \end{aligned}$$

TABELLE 1

Wirtsgitter NaCl		$E_A/2$ (eV) Fumi, Tosi, Lidiard	$E_A/2$ (eV) 1. Näherung, Schätzung
Fremdion	Cd	17.8	18.7
	Ca	17.7	18.6
	Sr	16.4	17.0
Wirtsgitter KCl		$E_A/2$ (eV)	$E_A/2$ (eV)
Fremdion	Cd	17.7	19.5
	Ca	17.5	19.3
	Sr	16.3	17.7

Für die zur Reaktion



erforderliche Energie wurde der Wert $E_R = + 21.2$ eV berechnet (die Rechnung in nullter Näherung ergab $E_R = + 17.5$ eV, Definition der nullten Näherung siehe (L 10)).

Da der Energiebetrag positiv ist, wird die Reduktion von zweiwertigen in einwertige Indiumionen im AgCl-Gitter nicht zu erwarten sein.

Die entsprechende Abschätzung für die Reaktion



liefert für E_R den Wert $E_R = - 0.1$ eV als oberen Schätzwert (die nullte Näherung liefert $E_R = - 4.7$ eV). Diese Abschätzung spricht also für die Möglichkeit des Einbaues zweiwertiger Indiumionen in das AgCl-Gitter.

Lidiard hat darauf hingewiesen (L 10), daß - entsprechend den Reaktionsgleichungen nach dem Massenwirkungsgesetz - bei kleinen E_R -Werten durch einen genügend hohen äußeren

Chlordampfdruck erreicht werden kann, daß die Reduktion nicht stattfindet, bzw. daß unter diesen äußeren Bedingungen Oxydationsvorgänge zu erwarten sein werden.

- b) Vergleich der experimentellen Ergebnisse der Diffusionsmessungen mit der einfachen Assoziationstheorie unter Berücksichtigung eines Ansatzes für die Temperaturabhängigkeit der Assoziationsenergie

Die nach dem Boltzmann-Verfahren ausgewerteten Meßkurven liefern den in den Abbildungen 14 und 15 angegebenen Zusammenhang zwischen der Konzentration an Indiumionen und dem dazugehörigen Diffusionskoeffizienten. Nach dem im Kapitel III unter dem Abschnitt 5 dargestellten Modell für den Diffusionsmechanismus, das von Lidiard (L 10) angegeben wurde, ist der Funktionszusammenhang zwischen der Konzentration c zweiwertiger Fremdionen und dem zugehörigen Diffusionskoeffizienten durch die Beziehung (38) gegeben:

$$D(c) = D_{\text{unend.}} \cdot (1 - (1 + 48 c \exp(\Delta G/kT))^{-1/2})$$

Mit der Abkürzung $k_{\text{E-AM}} = k_{\text{II}} = 12 \exp(\Delta G/kT)$ - die Indizierung am k soll andeuten, daß der Betrachtung das einfache Assoziationsmodell zugrunde liegt - schreibt sich diese Beziehung in der Form:

$$D(c) = D_{\text{unend.}} (1 - (1 + 4 k_{\text{II}} c)^{-1/2}) \quad (50)$$

Über ein Rechenprogramm wurde (50) nach der Methode der kleinsten Quadrate an die experimentell erhaltenen und in den Abbildungen 14 und 15 dargestellten Kurven angepaßt, dabei gewinnt man die unbekannten Parameter $D_{\text{unend.}}$ und k_{II} . Unter der Annahme, daß der aus theoretischen Überlegungen folgende statistische Faktor 12, der schon im Kapitel III unter Abschnitt 5 erwähnt wurde, in die Beziehung (35) eingeht, kann man aus dem über die Anpassung ermittelten Parameter k_{II} für eine bestimmte Temperatur

die Größe ΔG bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Gibbsschen Assoziationsenergie ist durch die thermodynamische Beziehung

$$\Delta G = \Delta H_A - T\Delta S_A \quad (51)$$

gegeben (L 22), dabei ist ΔS_A die sog. Assoziationsentropie. Keyes (L 38) und Lawson (L 39) haben empirisch die Beziehung

$$\Delta G = \Delta H_A (1 - 4 k_E \cdot T) \quad (52)$$

gefunden, die die Gibbssche freie Energie der Assoziation mit der Assoziationsenthalpie ΔH_A und dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten (k_E) verknüpft. Wenn man für den Ausdehnungskoeffizienten des AgCl den Wert $9.6 \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}$ setzt (L 40), dann erhält man Werte für die Assoziationsenthalpie ΔH_A , die nach Gleichung (51) der Gibbsschen freien Energie ΔG am absoluten Temperaturnullpunkt entsprechen. Nach den Beziehungen (51) und (52) ist die Temperaturabhängigkeit der Gibbsschen freien Energie durch den Entropieterm gegeben (aus (51) und (52) folgt der Zusammenhang $\Delta S_A = 4 k_{\text{Ausdehnung}} \cdot \Delta H_A$ zwischen Assoziationsentropie und -enthalpie), dabei wurde ΔH_A als temperaturunabhängig angesehen. ΔH_A entspricht aber nach Beziehung (52) der Assoziationsenergie am absoluten Nullpunkt, es müßte also unter der Annahme, daß hauptsächlich die Coulomb-Wechselwirkung für die Assoziation verantwortlich ist, etwa der Wert

$$\Delta H_A = e^2 / (2^{1/2} a \cdot \epsilon)$$

zu erwarten sein (L 22), mit a für den kürzesten Abstand zwischen Kation und Anion im Gitter und ϵ für die statistische Dielektrizitätskonstante (e bedeutet die Elementarladung).

Da die Dielektrizitätskonstante von Silberchlorid eine beträchtliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigt, ist

es von Interesse, die entsprechende Temperaturabhängigkeit von ΔG zu berücksichtigen (L 22). Man erwartet, wieder mit der Vorstellung, daß die Assoziationsenergie des Komplexes hauptsächlich durch die Coulomb-Wechselwirkung gegeben ist, daß die Gibbssche Assoziationsenergie ΔG zur Dielektrizitätskonstanten umgekehrt proportional ist (L 22).

Die Tabelle 2 bringt eine Zusammenstellung der mit Hilfe des Rechenprogramms gefundenen Parameterwerte k_{II} und $D_{unend.}$, (für die Anpassung der Meßdaten im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 1.0 Mol-% In-Gehalt), sowie die nach der Beziehung (52) aus den k_{II} -Werten ermittelten ΔH_A -Werte.

Einer Arbeit von Müller (L 41) wurden die von Smith gemessenen Daten der Dielektrizitätskonstanten des AgCl bei verschiedenen Temperaturen entnommen und die daraus interpolierten Werte in der Tabelle eingetragen.

Schließlich sind in der Tabelle noch ΔH_A -Werte zusammengestellt, die auf die Temperatur von $T = 78.8^\circ K$ bezogen wurden (da eine Extrapolation auf $0^\circ K$ nicht exakt möglich ist, wurde auf den niedrigsten experimentell bekannten Wert bei $T = 78.8^\circ K$ bezogen; er wurde der Arbeit von Eucken und Büchner (L 42) entnommen: $\epsilon \approx 10.4$).

Diese Werte - sie haben nur die Bedeutung von Näherungswerten für den Vergleich - wurden aus den experimentellen, über Anpassung ermittelten, Daten unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten berechnet.

Für den Wert ΔH_A ($T = 78.8^\circ K$) entnimmt man aus der Tabelle als arithmetisches Mittel ΔH_A ($T = 78.8^\circ K$) = $(0.27 \pm 0.01) eV$ (der Fehler von etwa 4 % bedeutet den relativen mittleren statistischen Fehler des Mittelwertes). Für die Assoziationsenergie des Komplexes berechnet man mit dem Wert der Dielektrizitätskonstante von 10.4 eine Bindungsenergie von 0.35 eV. Dabei wird die Beziehung ΔH_A ($T = 78.8^\circ K$) $\approx e^2 / (2^{1/2} a \epsilon)$ benutzt.

TABELLE 2

Nr.	°C	K _{II}	$10^{-9} D_{\text{unend.}}$ (cm ² /sec.)	ΔH_A (eV)	D.K.	ΔH_A (eV) T=78.8°K
2	315	482	0.39	0.24	16.8	0.31
3	315	573	0.37	0.25	16.8	0.32
4	319	155	0.72	0.17	16.9	0.22
5	330	359	0.71	0.23	17.2	0.30
8	360	158	2.18	0.19	18.2	0.26
9	366	193	2.60	0.20	18.5	0.28
10	371	138	2.08	0.18	18.7	0.25
11	389	118	4.10	0.18	19.3	0.26
12	407	107	7.65	0.17	19.9	0.25

Dieses Ergebnis entspricht dem von Hanlon aus Diffusionsmessungen von Cd in AgBr erhaltenen (L 22): Hier liegt der mittlere experimentelle Wert etwa 23 % unter dem theoretischen Schätzwert, bei Hanlon beträgt die Differenz etwa 25 %; die Schätzungen wurden ebenso unter der Voraussetzung gemacht, daß es sich bei den Wechselwirkungen um reine Coulomb-Kräfte handelt.

Der obere Teil der Abbildungen 23 bis 28 zeigt den Kurvenverlauf nach dem dargestellten Modell, wie er sich bei der Anpassung an die Meßdaten im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 1.0 Mol-% InGehalt ergibt. Neben Abweichungen bei sehr niedrigen Konzentrationen, die z.T. auf die sehr hohe Eigenfehlordnung beim Silberchlorid zurückzuführen ist, fällt auf, daß der Kurvenverlauf auch oberhalb von 1 Mol-% von den Meßdaten mit steigender Temperatur in zunehmendem Maße abweicht.

Deshalb wird im nächsten Abschnitt für ein Beispiel bei 407°C der Einfluß der Eigenfehlordnung in der Modellrechnung berücksichtigt, und außerdem werden die Meßdaten mit einem verbesserten Modell (Debye-Hückel-Wechselwirkung) verglichen.

c) Mitberücksichtigung der Eigenfehlordnung bei der Modellrechnung für die einfache Assoziationstheorie

Die Rechnungen wurden für ein Beispiel bei 407°C auch unter Berücksichtigung der Eigenfehlordnung durchgeführt, damit man deren Einfluß auf den Kurvenverlauf bei den niedrigen Konzentrationen sehen und die Frage beantworten kann, ob die dort auftretenden Abweichungen der Modellrechnung vom experimentellen Verlauf im wesentlichen auf diese Ursache zurückgeführt werden können. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den dotierten Kristall unter Berücksichtigung der Eigenfehlordnung gibt Gleichungen (L 43), aus denen der neue Zusammenhang zwischen dem Assoziationsgrad p_F und der Fremdionenkonzentration c berechnet werden kann:

$$K_E = \frac{p_E}{(1-p_E) \cdot ((1-p_E) + (1-p_F) c)} \quad (53)$$

$$K_F = \frac{p_F}{(1-p_F) \cdot ((1-p_E) + (1-p_F) c)} \quad (54)$$

Dabei bedeutet K_E von (53) die Fehlordnungskonstante des reinen Kristalles und $(1-p_E)$ die Zwischengitterionen- bzw. Lückenkonzentration desselben (p_E steht für die entsprechende Konzentration an nichtfehlgeordneten Silberionengitterplätzen im reinen Kristall). Die Gleichung (54) berücksichtigt die Vergrößerung der Lückenkonzentration bei Beachtung der Eigenfehlordnung, dabei hat p_F die Bedeutung des Assoziationsgrades der Fremdionen und K_F die der Fehlordnungskonstante des dotierten Kristalles.

Aus den Gleichungen (53) und (54) erhält man die (erwähnte) Gleichung 3. Grades für den Zusammenhang von p_F und c , wenn man vorher p_E eliminiert. Für das gewählte Beispiel bei 407°C wurde K_E den Messungen von Ebert und Teltow (L 44) entnommen, die resultierende Gleichung gelöst und die Beziehung für das Verhältnis $D(c)/D_{\text{unend}}$ (Gleichung 37) mit Hilfe eines Maschinenprogramms berechnet. K_F wurde dabei aus der Anpassung der Meßkurve an Gleichung (38) im

Konzentrationsbereich von 0.6 bis 1.0 Mol-% bestimmt (die Konzentration an Eigenfehlordnungsdefekten liegt für 407°C bei etwa 0.13 Mol-% (L 44) - daraus kann man den Wert von K_E berechnen - , für K_F ergab sich der Wert $K_F = 56.3$). Die Abbildung 18 zeigt das Ergebnis: Die ausgezogene Kurve bringt den Verlauf nach der einfachen Assoziationstheorie ohne Eigenfehlordnung für die Anpassung im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 1.0 Mol-%, die gestrichelt gezeichnete Kurve ist die Abbildung der Ergebnisse der erwähnten Rechnung unter Berücksichtigung der Eigenfehlordnung.

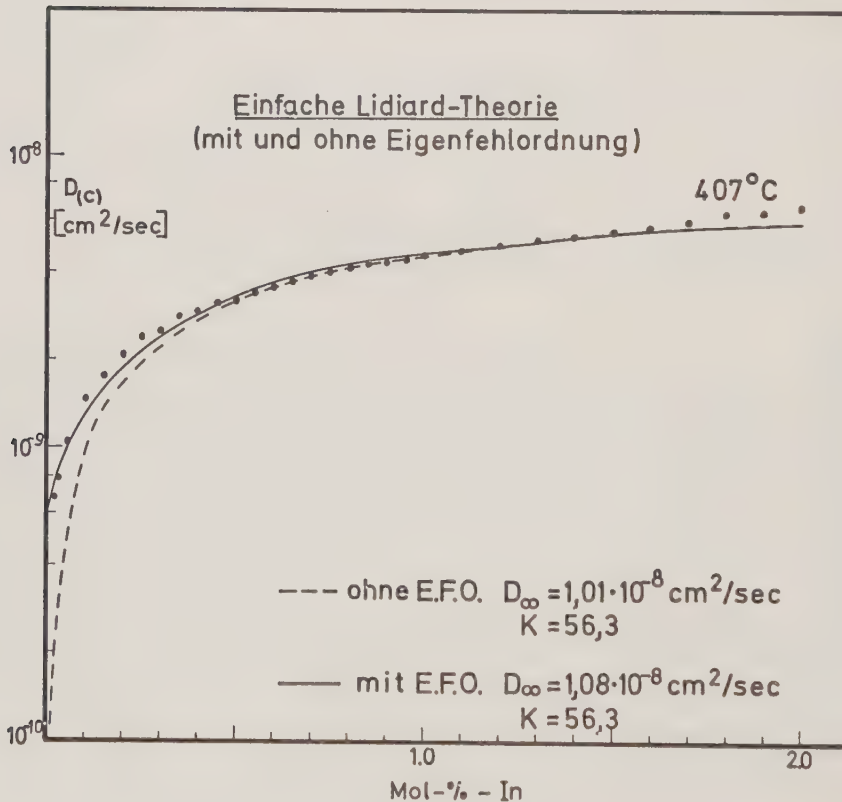


Abb. 18 Einfaches Assoziationsmodell - angepaßt ohne und mit Berücksichtigung der Eigenfehlordnung

Im nächsten Abschnitt soll noch der Vergleich mit einem verbesserten Modell - das weitreichende elektrostatische Wechselwirkungskräfte zwischen den dissoziierten Störstellen mitberücksichtigt - erörtert werden, da die stückweise Anpassung (der jeweils bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen) Meßkurven in den verschiedenen Konzentrationsbereichen für die Fehlordnungs"konstanten" eine Konzentrationsabhängigkeit ergibt (darauf wird im nächsten Abschnitt eingegangen), die mit dem einfachen Modell nicht zu verstehen ist.

5. Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den dissoziierten Störstellen (Anwendung der Debye-Hückel-Theorie der Elektrolyte auf den Festkörper durch Lidiard) und Vergleich mit den Meßkurven unter Beachtung des Ansatzes für die Temperaturabhängigkeit der Assoziationsenergie

Es ist bekannt, daß die Debye-Hückel-Theorie Abweichungen, die verdünnte starke Elektrolyte vom Verhalten idealer Lösungen zeigen, erklären und berechnen kann, und daß es die Berücksichtigung der zwischen den Ionen wirkenden elektrostatischen Wechselwirkungskräfte war, die dieses Modell zum Erfolg führte. Die Überlegungen sollen zunächst kurz wiedergegeben werden (L 45):

Zwischen zwei Ionen mit verschiedenem Ladungsvorzeichen, die sich in einem bestimmten Lösungsmittel befinden, bestehen attraktive - zwischen Ionen mit gleicher Ladung repulsive Kräfte. Für die Berechnung der Kräfte gilt das Coulomb-Gesetz, als Abstand ist dabei die Entfernung zwischen den jeweiligen Ladungsschwerpunkten einzusetzen. Im zeitlichen Mittel werden sich in der Umgebung eines bestimmten Ions mehr Ionen entgegengesetzter als Ionen gleicher Ladung aufhalten; man erwartet daher die Ausbildung einer Ionenwolke als Träger einer gegenüber dem Zentralion entgegengesetzt gleichen Gesamtladung. Die Ionenkonzentration bestimmt die Ausdehnung der "Wolke":

Man erwartet, daß ihr "Radius" mit abnehmender Konzentration der Lösung zunimmt (der Einfluß der Temperatur spielt dabei i.a. eine untergeordnete Rolle). Nach diesem Bild ist die Beweglichkeit der Ionen in der Lösung eingeschränkt, man kann aus der Ladungsdichtefunktion die elektrostatische Wechselwirkungsenergie berechnen und verstehen, daß die konzentrationsabhängigen Eigenschaften (wie z.B. die spezifische Leitfähigkeit) in diesem Modell von anderer Größe sind, als es der wahren Konzentration entsprechen würde. Nur ein Bruchteil dieser wahren Konzentration (er wird als "Aktivität" a bezeichnet) stellt die wirksame Konzentration dar, diese wird aus der Ionenkonzentration c durch Multiplikation mit dem Aktivitätskoeffizienten f gewonnen ($a = cf$). Der Aktivitätskoeffizient kann mit Methoden der statistischen Mechanik berechnet werden, dabei geht in die resultierende Beziehung ein Ausdruck ein, der dem "Radius" der Ionenwolke entspricht. Das anschaulich verständliche Ergebnis bringt die Tatsache zum Ausdruck, daß der Aktivitätskoeffizient mit steigender Verdünnung (entsprechend der Vergrößerung des "Wolkenradius" mit geringer werdender Konzentration) zunimmt, und daß die Bewegungsfreiheit der Ionen mit abnehmender Konzentration (d.h. Zunahme der Ionenabstände) größer wird. So kann der Einfluß der zwischen den Ionen wirkenden Coulombkräfte auf die Ionenbeweglichkeit der molaren Leitfähigkeit mathematisch erfaßt werden.

Die Modellrechnungen mit dem Bild der "Ionenwolke" gestatteten es 1926 Debye, Hückel und Onsager, die experimentell (gegenüber den Erwartungen) beobachtete Verringerung der Äquivalentleitfähigkeit bei zunehmender Konzentration zu deuten.

Lidiard (L 46) hat diese Vorstellungen auf die Verhältnisse beim Festkörper übertragen, die Gedankenführung soll zunächst kurz wiedergegeben werden (L 10):

Formal mathematisch läßt sich der Einfluß der zusätzlich zwischen den dissoziierten Störstellen wirkenden Coulombkräfte über die Änderung von Gleichung (34) durch die Ein-

führung der erwähnten Aktivitätskoeffizienten erfassen (in den Gleichungen wird der Einfluß der Eigenfehlordnung vernachlässigt):

$$\frac{cp}{(c(1-p))^2} = K_{II}(T) \cdot f_F(T, c) \cdot f_L(T, c) \quad (55)$$

Dabei steht $f_F(T, c)$ für den den Fremdionen zugeordneten und $f_L(T, c)$ für den den Kationenlücken zugeordneten Aktivitätskoeffizienten; außerdem wird angenommen, daß die effektiv neutralen Komplexe nicht mit anderen Störstellen wechselwirken; es wird also der ihnen zugeordnete Aktivitätskoeffizient gleich 1 gesetzt.

Die statistische Berechnung der Aktivitätskoeffizienten führt nach Debye und Hückel zu der Beziehung (L 10):

$$\ln f_F(T, c) = \ln f_L(T, c) = \frac{-q^2 c_s}{2 \epsilon kT(1 + c_s R)} \quad (56)$$

Dabei bedeutet R den kleinstmöglichen Abstand der Fehlstellen, für den der Komplex noch als dissoziiert betrachtet wird, q bedeutet die Überschußladung der Störstellen im Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ , und c_s steht für die sog. Abschirmkonstante der Debye-Hückel-Theorie (ihr reziproker Wert entspricht dem "Radius" der den betrachteten Defekt umgebenden Ionenwolke).

Für das Quadrat von c_s ergibt sich der Ausdruck:

$$(c_s)^2 = \frac{8 \pi q^2 \cdot c(1-p)}{v \epsilon kT} \quad (57)$$

Hierbei ist v das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels. Die Beziehung (57) zeigt (wenn man beachtet, daß der "Radius" der Ionenwolke durch $1/c_s$ definiert ist), daß die Ausdehnung der Wolke im wesentlichen durch die von der Dotierung und Temperatur abhängige Konzentration an dissoziierten Störstellen (also den Wert $(1-p)c$) bestimmt wird: Für eine gegebene Dotierungskonzentration nimmt der "Radius" mit zunehmender Temperatur ab.

Es ergibt sich, wenn man die Beziehungen (55) und (56) beachtet, anstelle Gleichung (34) der Ausdruck:

$$\frac{cp}{(c(1-p))^2} = K_{II}(T) \cdot \exp\left(\frac{-q^2 c_s}{\epsilon kT(1 + c_s R)}\right) \quad (58)$$

Der in der Gleichung (58) als Exponentialfunktion geschriebene Ausdruck hat die Bedeutung der mittleren potentiellen Energie eines dissoziierten Fremdions (oder einer Lücke) in der ihn (oder sie) umgebenden Ladungsverteilung der Debye-Hückel-Wolke (L 10) und gibt den für die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung gegenüber (34) erforderlichen Korrekturfaktor an. Nach Lidiard erhält man - mit $\Delta G = e^2/2^{1/2} \cdot \epsilon \cdot a = kT_0$ - für den neuen Zusammenhang zwischen der Konzentration c und dem Assoziationsgrad p (für zweiwertige Fremdionen in einem 1-1-Gitter):

$$\frac{p}{(1-p)^2} = 12c \exp(T_0/T) \cdot \frac{2(T_0/T)^{3/2} (2\pi \cdot 2^{1/2} (1-p)c)^{1/2}}{1 + 4(\pi \cdot 2^{1/2} (1-p)c \cdot T_0/T)^{1/2}} \quad (59)$$

Diese Beziehung für den Zusammenhang zwischen Konzentration c , Assoziationsgrad p und Temperatur T folgt aus (58), wenn man in diese Gleichung $K_{II}(T) = \exp(\Delta G/kT)$ und die angegebene Beziehung für ΔG einsetzt und außerdem beachtet, daß $R = 2a$ ist.

Lidiard weist darauf hin, daß die wesentlichste Beschränkung für dieses Modell durch die Annahme reiner Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Fehlstellen gegeben ist, und daß dies nur in seltenen Fällen gerechtfertigt ist. Außerdem wurde (59) ohne die Berücksichtigung der Eigenfehlordnung hergeleitet, diese ist aber bei den Silberhalogeniden relativ hoch (z.B. gegenüber den Alkalihalogeniden). Die Anwendung des Modells auf Silberchlorid kann daher nur die Bedeutung einer groben Näherung haben, die Einflüsse, die die einfache Assoziationstheorie nicht mitberücksichtigt, mit zu erfassen sucht und es gestattet, durch Vergleiche mit den Experimenten einige Anhaltspunkte zu gewinnen, die es dann erlauben, das Vorstellungsbild über den gegebenen Sachverhalt zu verbessern. Man muß dabei an die neben den erwähnten Voraussetzungen gemachten

Vereinfachung denken, mit denen Debye und Hückel die Theorie formuliert hatten: Außer der Vernachlässigung der neben den Coulomb-Kräften bestehenden anderen zwischen-ionischen Kräfte werden z.B. die Ionen als unpolarisierbare Punktladungen mit kugelsymmetrischem Feld angesehen. Erst bei Beachtung all dieser Vorbehalte ist es sinnvoll, Ergebnisse der Modellrechnung mit denen der Experimente zu vergleichen. Bei der Anwendung auf die Silberhalogenide befindet man sich auf jeden Fall im Grenzgebiet der Anwendbarkeit, denn diese "Ionen"-Kristalle haben Mischbindungscharakter und bestehen aus stark polarisierbaren Ionen.

Trotzdem wurden Rechnungen für das Silberchlorid durchgeführt, weil man erwarten kann, daß das verfeinerte Modell der Beschreibung des wahren Sachverhaltes näherkommt, als es die einfache Assoziationstheorie vermag. Wenn man nämlich z.B. die in gleichgroße Konzentrationsintervalle unterteilten Meßkurven für die jeweiligen Intervalle nach der einfachen Assoziationstheorie auswertet, dann erhält man für die Fehlordnungskonstanten $K_{II}(T)$ der verschiedenen Konzentrationsbereiche verschiedene Werte, also

$$K_{II}(T) \Big|_c \cong K_{II}(T,c)_{D.H.} \quad (60)$$

Aber gerade dieses Ergebnis liefert die Debye-Hückel-Theorie: Für den Exponenten der e-Funktion von (59) kann man z.B. (L 22)

$$T_o/T \cdot \left(1 - \frac{f(c,T)}{1 + 2^{1/2} \cdot f(c,T)} \right) \quad (61)$$

schreiben und sieht, wenn man (56) beachtet, daß für ein gegebenes T die Größe des Exponentialausdruckes (und damit der "Fehlordnungskonstanten") mit zunehmender Konzentration abnimmt; der Ausdruck (61) läßt sich in der Form

$$\frac{T_o}{T} = \left(1 - \frac{1}{(1/f(c,T)) + 2^{1/2}} \right)$$

schreiben, $f(c,T) \sim (1 - p)c$ wird aber für eine bestimmte Temperatur nach Abbildung 5 mit zunehmender Konzentration größer.

Die Abbildung 19 zeigt den Vergleich der aus der Debye-Hückel-Theorie folgenden Konzentrationsabhängigkeit der Fehlordnungsfunktion $K_{II}(c,T)$ mit Fehlordnungskonstanten $K_{II}(T)$, die man aus der stückweisen Anpassung der einfachen Assoziationstheorie an eine Meßkurve bei 389°C für die verschiedenen Konzentrationsbereiche gewinnt.

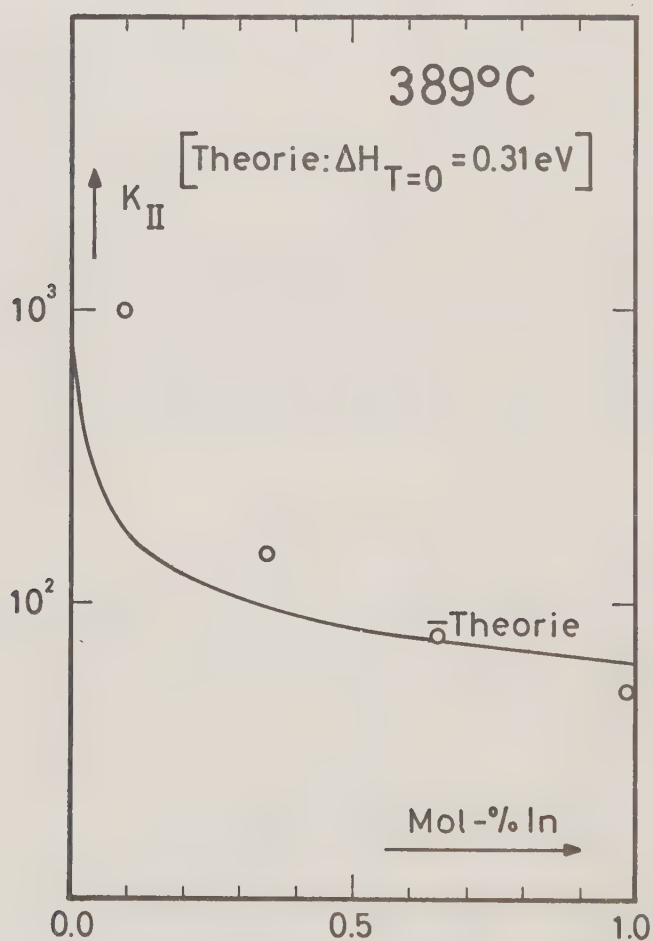


Abb. 19 Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der MWG-Konstanten nach dem verbesserten Modell mit den MWG-Konstanten aus der stückweise angepaßten einfachen Assoziationstheorie ($\Delta c = 0.3 \text{ Mol-\%}$ ab $0.2 \text{ Mol-\%}$)

Für die Debye-Hückel-Rechnungen wurde in $K_{II}(T)$ von (58) bzw. (59) die Beziehung (52) von Keyes und Lawson für die Temperaturabhängigkeit der Gibbsschen Energie eingesetzt und mit einem Wert von $\Delta H_{T=0} = 0.31$ eV gerechnet (also entsprechend dem Ansatz (52) angenommen, daß in erster Näherung die Temperaturabhängigkeit von ΔG durch den Entropieterm gegeben ist); für den Energiewert wurde das arithmetische Mittel der an die Meßkurven angepaßten Energiewerte gewählt. Es ergab sich anstelle von (59) mit der bei (61) definierten Funktion $f(c,T)$

$$\frac{p}{(1-p)^2} = 12 c \cdot \exp(T_o/T) \cdot (1 - 4k_{\text{Ausd.}} \cdot T - \frac{f(c,T)}{1+\sqrt{2} \cdot f(c,T)}) \quad (62)$$

mit
$$K_{II}(c,T) = \frac{p}{(1-p)^2 \cdot c} \quad (63)$$

Die einfache Assoziationstheorie wurde mit Hilfe von (34) ab 0.2 Mol-% In-Gehalt in Konzentrationsschritten von je 0.3 Mol-% an die Meßkurve angepaßt.

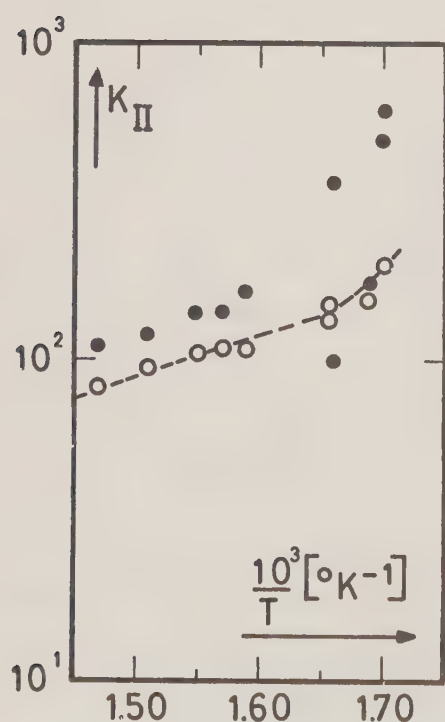
Die Abbildung 19 zeigt, daß - bis auf das Gebiet niedriger Konzentrationen, wo die vernachlässigte Eigenfehlordnung von entscheidendem Einfluß ist - die aus der Meßkurve gewonnene Konzentrationsabhängigkeit in nullter Näherung durch die Debye-Hückel-Theorie wiedergegeben wird.

Weiterhin war es interessant, die für die verschiedenen Temperaturen aus der einfachen Assoziationstheorie gewonnenen K_{II} -Werte mit den entsprechenden Debye-Hückel-Werten zu vergleichen. Dabei wurde für diese Rechnungen über die Gesamtkonzentrationsbereiche gemittelt, die für die jeweiligen Temperaturen aus dem Experiment gegeben sind (so wurde durch diese Berechnung des aus der Debye-Hückel-Theorie für eine bestimmte Temperatur folgenden mittleren K_{II} -Wertes die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit berücksichtigt):

$$\overline{K_{II}(c,T)_{D.H.}} = \frac{1}{c_G} \sum_{v=0}^{v=c_G} K_V(c,T) \cdot c_V \quad (T = \text{const.}) \quad (64)$$

(c_G bedeutet die durch die Löslichkeitsgrenze gegebene Grenzkonzentration, sie wurde den Konzentrationskurven der Abbildungen 8 bis 10 entnommen. Als Konzentrationsintervall ($c_{v+1} - c_v$) wurde 0.01 Mol-% gewählt).

Die Abbildung 20 zeigt das Ergebnis: Es wurde wieder mit $\Delta H_{T=0} = 0.31$ eV gerechnet! Es ist zu sehen, daß die Auswertung nach der einfachen Assoziationstheorie über die gegebene Konzentrationsabhängigkeit mittelt; die Abweichungen beider Modelle bei den niedrigen Temperaturen wird damit zusammenhängen, daß die Meßkurven wegen der geringen Löslichkeit in diesen Temperaturbereichen nur einen äußerst geringen Informationswert besitzen.



• Werte aus den an die einfache Assoziations-
theorie angepaßten
Meßkurven

○ Werte aus der Theorie
nach
Debye-Hückel-Lidiard-
Lawson
unter Berücksichtigung
der Temperaturabhängig-
keit der Löslichkeit
von Indiumchlorid in AgCl

Abb. 20 Vergleich der mittleren K_{II} -Werte aus dem verbesserten Modell mit den nach der einfachen Assoziationstheorie ermittelten K_{II} -Werten (Anpassung im Konzentrationsbereich von 0.1 - 1.0 Mol-%)

Schließlich wurden noch absolute Rechnungen für beide Modelle mit den aus den Meßkurven über Anpassungen gewonnenen Ergebnissen verglichen. Dafür wurde die Beziehung

$$\frac{D(c)}{D_{\text{unend.}}} = p + cp' \quad (65)$$

für beide Modelle berechnet; für das einfachere Modell nach den Gleichungen (38) und (52) - für das verfeinerte Modell über die Beziehungen (59) bzw. (62) mit Hilfe eines Rechenprogramms: Zunächst wurde über ein Iterationsverfahren $p = p(c, T)$ bestimmt, danach wurde die Funktion (65) berechnet. Wieder wurde der Wert $\Delta H_{T=0} = 0.31 \text{ eV}$ benutzt.

Neben den absoluten Rechnungen wurden die beiden Modelle nach der Methode der kleinsten Quadrate an die verschiedenen Meßkurven (Abbildungen 14 und 15) angepaßt. Die Abbildung 21 zeigt für zwei Beispiele (Temperaturwerte von 360°C und 389°C), wie aus den Anpassungen an die verschiedenen Meßkurven nach (59), (61), (62) und (65) die Energie kT_0 bestimmt wurde; als Ordinate ist der zur jeweiligen Temperatur gehörende mittlere statistische Fehler für die Abweichung der Meßwerte vom Modell aufgetragen.

Die Tabelle 3 bringt die Zusammenstellung der nach dieser Methode ermittelten Energiewerte, die aus der einfachen Assoziationstheorie berechneten ΔH_A -Werte und für beide Modelle die Werte, die jeweils auf $T = 78.8^{\circ}\text{K}$ bezogen (siehe) Abschnitt 4, Absatz b und unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten berechnet wurden.

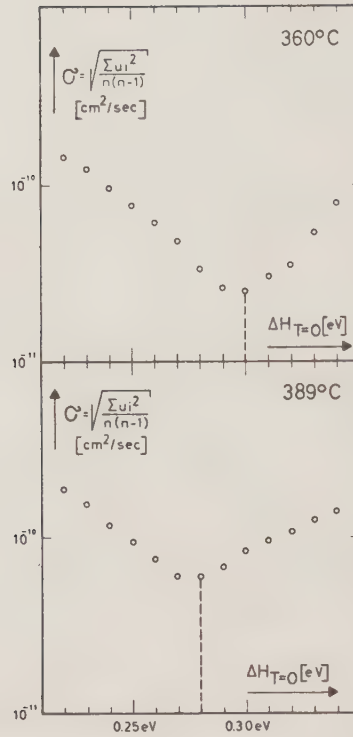


Abb. 21 Bestimmung des $\Delta H_{T=0}$ -Wertes durch Anpassung des verbesserten Modells an die Meßkurven

TABELLE 3

Nr.	°C	Einfache Ass.theorie		Debye-Hückel-Theorie	
		ΔH_A (eV)	ΔH_A (eV) T = 78.8°K	ΔH_A (eV)	ΔH_A (eV) T = 78.8°K
2	315	0.24	0.31	0.35	0.45
3	315	0.25	0.32	0.35	0.45
4	319	0.17	0.22	0.26	0.34
5	330	0.23	0.30	0.35	0.46
8	360	0.19	0.26	0.30	0.41
9	366	0.20	0.28	0.29	0.40
10	371	0.18	0.25	0.30	0.42
11	389	0.18	0.26	0.28	0.40
12	407	0.17	0.25	0.29	0.42

Man entnimmt der Tabelle 3 als arithmetische Mittelwerte nach dem Debye-Hückel-Modell $\Delta H_A = 0.31$ eV und für den auf $T = 78.8^\circ\text{K}$ bezogenen Wert: $\Delta H_A(T=78.8^\circ\text{K}) = (0.42 \pm 0.01)\text{eV}$. (Der Vergleich mit dem bei reiner Coulombwechselwirkung erwarteten Wert von 0.35 eV für $\Delta H_A (=73.8^\circ\text{C})$ zeigt, daß der aus den Debye-Hückel-Rechnungen folgende Wert etwa 17 % darüber liegt - der aus der einfachen Assoziations-theorie berechnete entsprechende Wert weicht vom erwarteten Wert um etwa 23 % nach unten ab. Es fällt auf, daß sich für die Debye-Hückel-Werte von ΔH_A eine geringere Streuung ergibt als für die entsprechenden Werte aus dem einfachen Modell.

In der Abbildung 22 sind für die Temperatur von 389°C die nach (65) für beide Modelle berechneten Funktionen aufgezeichnet und Funktionswerten gegenübergestellt worden, die sich aus der Anpassung der Meßkurve an (65) ergeben. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die Funktionen nach der Debye-Hückel-Theorie besser anpassen lassen.

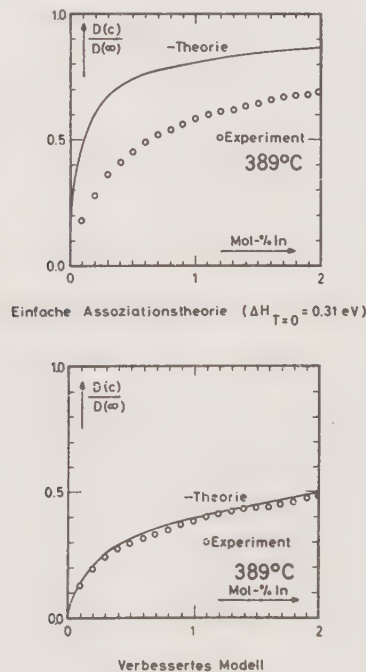


Abb. 22 Vergleich von Experiment und Theorie für das einfache und für das verbesserte Modell

Das gleiche Ergebnis zeigen die jeweils im unteren Teil der Abbildungen 23 bis 28 gezeichneten Kurvenverläufe, die aus der Anpassung in den Konzentrationsbereichen von 0.1 bis 1.0 Mol-% gewonnen wurden: Die Abweichungen von angepaßtem und experimentellen Kurven sind für das verfeinerte Modell geringer als für das einfachere Modell (oberer Teil der Abbildungen 23 bis 28); allerdings werden die gezeichneten Funktionen des verbesserten Modells bei den niedrigeren Konzentrationen zu hohe Werte liefern, da bei den Rechnungen die Eigenfehlordnung noch nicht berücksichtigt wurde.

Man kann also trotz der zur Vorsicht gemahnenden Vorbehalte, die sich bei der theoretischen Herleitung aus den Voraussetzungen ergaben, sagen, daß diese verfeinerten Rechnungen nach dem Formalismus von Debye und Hückel eine bessere Annäherung an den gegebenen Sachverhalt zu liefern scheinen als es die einfache Assoziationstheorie vermag.

Die Abbildung 29 zeigt die Temperaturabhängigkeit der aus der Auswertung unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung gewonnenen Sättigungsdiffusionskoeffizienten. Es wurden die Koeffizienten aus der Rechnung im Konzentrationsbereich von 0.1 bis 2.0 Mol-% verwendet; die Arrheniusgleichung wurde über ein Maschinenprogramm nach der Methode der kleinsten Quadrate an diese Werte angepaßt: Man erhält:

$$Q = (1.08 \pm 0.11) \text{ eV}$$

$$D_0 = 1.17 \text{ cm}^2/\text{sec} (\pm 100 \%)$$

Diese Werte liegen in der Größenordnung der bisher aus ähnlichen Messungen erhaltenen Daten. Da das vorliegende Datenmaterial sehr heterogen ist (unterschiedliche Meßmethoden, verschiedener Reinheitsgrad), ist es zur Zeit noch nicht möglich, einen systematischen Zusammenhang zwischen diesen Werten und den charakteristischen Eigenschaften der diffundierenden Ionen zu diskutieren.

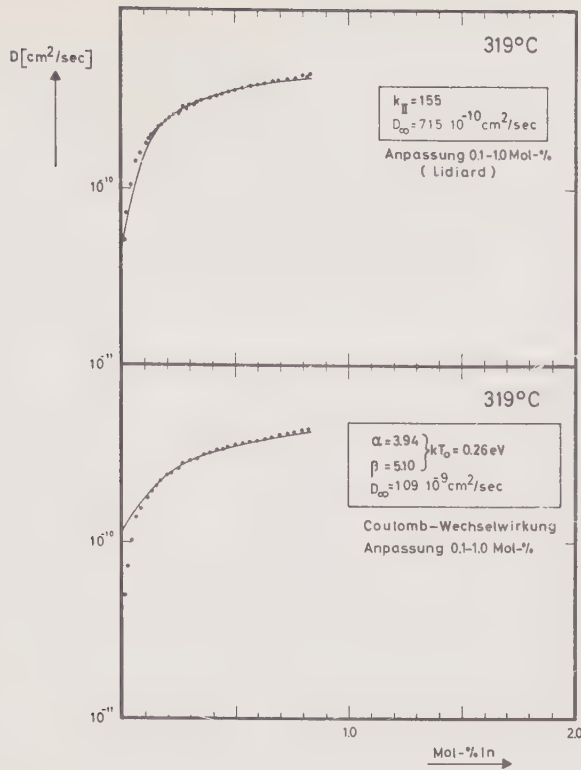


Abb. 23 Vergleich von Anpassungen des einfachen und des verbesserten Modells an die experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten für verschiedene Kristalle und Temperaturen

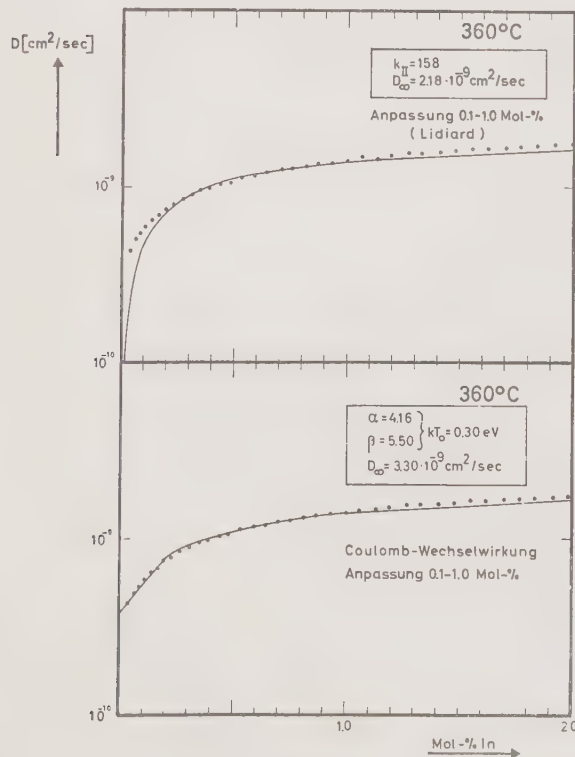


Abb. 24 (siehe Abb. 23)

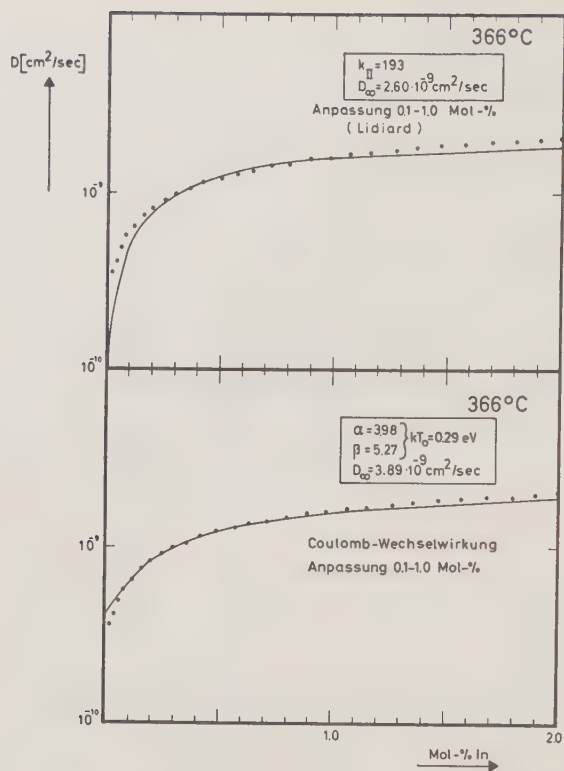


Abb. 25 (siehe Abb. 23)

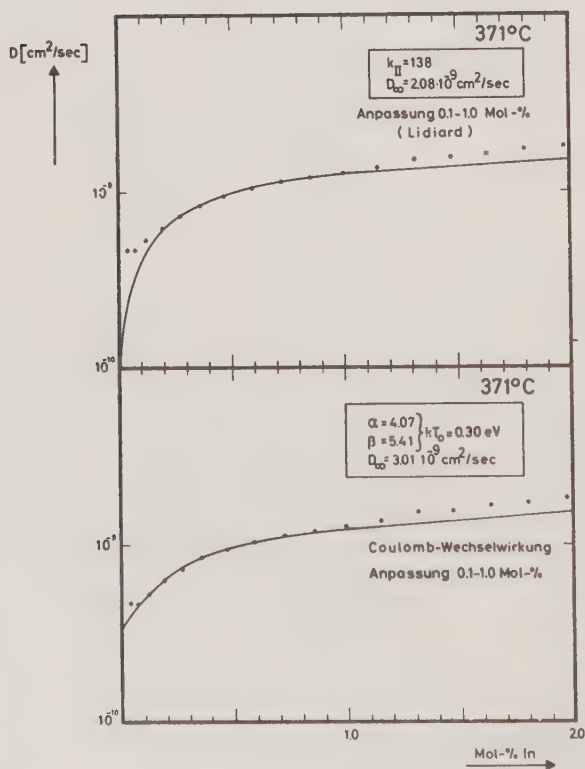


Abb. 26 (siehe Abb. 23)

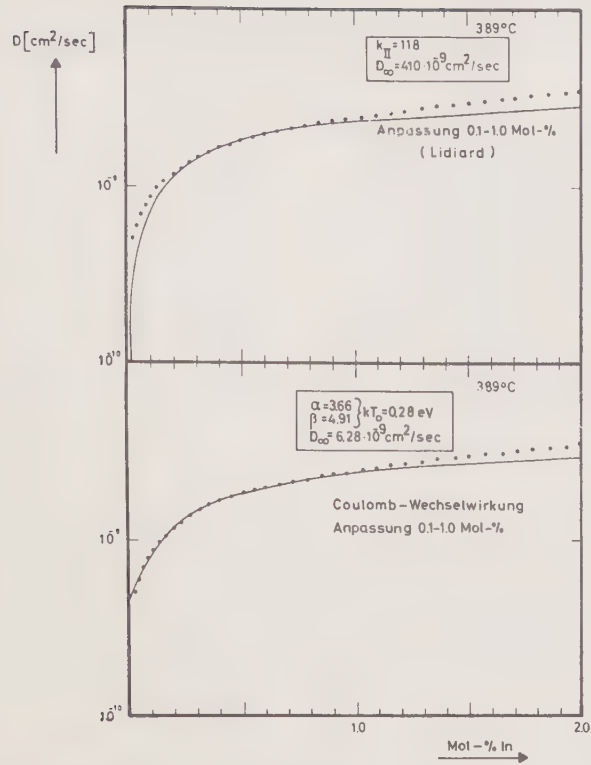


Abb. 27 (siehe Abb. 23)

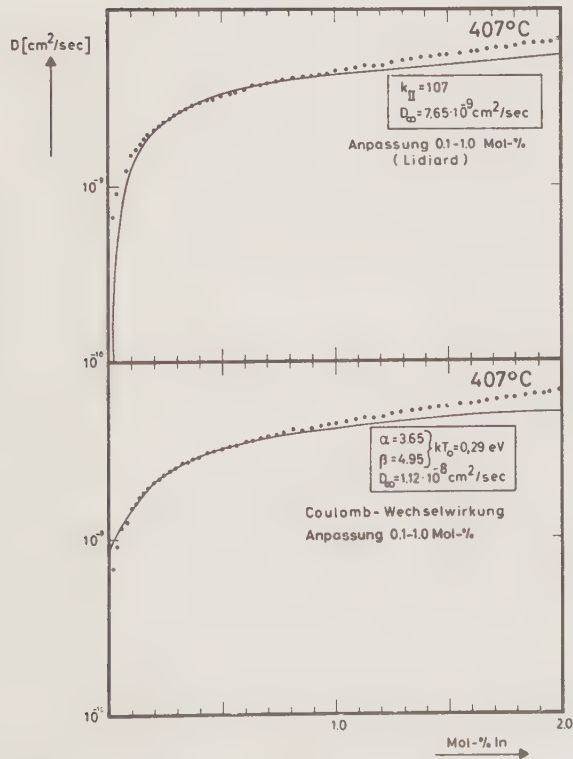


Abb. 28 (siehe Abb. 23)

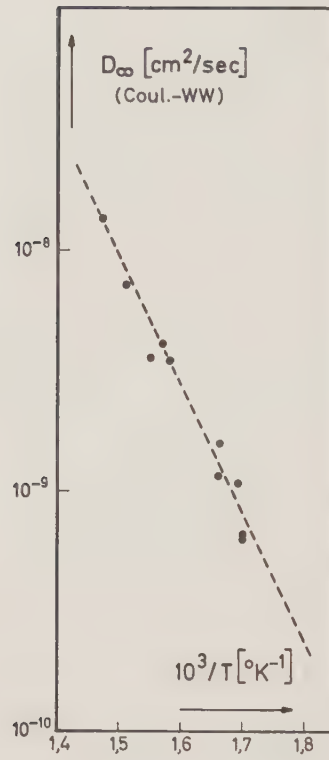


Abb. 29 Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdiffusionskoeffizienten (aus dem verbesserten Modell)

VI. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSBEMERKUNGEN

An Silberchlorideinkristallen wurden im Temperaturbereich zwischen 300°C und 400°C Diffusionsmessungen mit InCl_3 durchgeführt; der Diffusionsvorgang erfolgte dabei aus der Gasphase. Die Konzentrationsverteilungen der Indiumionen wurden über eine Aktivierungsanalyse aufgenommen; dafür mußte wegen der kleinen Halbwertszeit des nachgewiesenen angeregten In-116 m (54 min.) die Wirtssubstanz AgCl mitaktiviert werden. Die Analyse der Meßkurven ergab für den Diffusionskoeffizienten eine Konzentrationsabhängigkeit; deshalb wurde nach dem Boltzmann-Verfahren ausgewertet. Eine Leitfähigkeitsmessung an einem mit InCl_3 dotierten AgCl -Einkristall ergab, daß die In -Ionen wahrscheinlich zweiwertig eingebaut werden.

Die experimentellen Kurven zeigen qualitativ einen Verlauf, wie er nach einem von Lidiard angegebenen Modell für die Wanderung von zweiwertigen Ionen zu erwarten ist; die in einen 1-1-Kristall als Fremdion substitutionell in das Gitter eingebaut sind. Daher wurden die Meßkurven mit diesem Modell unter der Berücksichtigung einer von Keyes und Lawson angegebenen Beziehung für die Gibbssche freie Assoziationsenergie verglichen. Außerdem wurde für ein Beispiel der Einfluß der Eigenfehlordnung berücksichtigt.

Die Meßkurven wurden auch noch - trotz der Vorbehalte, die sich aus der Herleitung der Theorie ergaben - mit einem verbesserten Modell nach einem Formalismus von Debye-Hückel-Lidiard, unter Berücksichtigung der Beziehung von Keyes und Lawson, verglichen. Diese Theorie ergibt in 1. Näherung die experimentell ermittelte Konzentrationsabhängigkeit der Fehlordnungsfunktionen und scheint gegenüber dem einfacheren Modell die bessere Annäherung an den gegebenen experimentellen Sachverhalt darzustellen.

Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungsdiffusionskoeffizienten läßt sich durch eine Arrheniusgleichung mit der Aktivierungsenthalpie $Q = 1.08 \text{ eV}$ und $D_0 = 1.17 \text{ cm}^2/\text{sec.}$ darstellen.

Herrn Professor Dr. E. Schopper, dem Direktor des Institutes für Kernphysik, danke ich für sein förderndes Interesse und die Gewährung der Arbeitsmöglichkeit am Institut.

Herrn Dr. G. Wolf danke ich für wertvolle Diskussionen und Ratschläge.

Die Meßzelle für die Leitfähigkeitsmessungen wurde von Herrn Dr. K. Schmidt zur Verfügung gestellt; die AgCl-Einkristalle, die für diese Messungen benutzt wurden, sind von Herrn Dipl.-Chemiker Grabner gezüchtet worden. Von Herrn Dipl.-Chemiker J. Hauck wurde eine Differentialthermoanalyse durchgeführt. Dafür und für einige Röntgenstrukturuntersuchungen möchte ich ihm und Frau Dipl.-Chem. G. Murken danken.

Die Programmierung der Rechnungen zum Debye-Hückel-Modell verdanke ich Herrn Rabie; für andere Rechenprobleme wurden Programme von einigen Mitarbeitern des Instituts benutzt. Herrn Dipl.-Phys. Jex danke ich für Unterstützung bei der Programmierungsarbeit.

Herrn Sprater danke ich für die Glasarbeiten, den Mitarbeitern der Werkstatt für die schnelle Erledigung erforderlicher Arbeiten und Herrn Kroker und Frau Zanger für die Anfertigung von Zeichnungen.

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

VII. LITERATURNACHWEIS

- (L 1) W. Jost, "Diffusion", Darmstadt Steinkopf-verlag 1957, 1
- (L 2) N. F. Mott und R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals", Oxford: Clarendon Press 1964, 63
- (L 3) W. Jost, "Platzwechsel in Kristallen", in Halbleiter II, herausgegeben von Schottky. Braunschweig: Vieweg, 145
- (L 4) J. Frenkel, Z. Phys. 35, 1926, 652
- (L 5) C. Wagner und W. Schottky, Z. phys. Chemie (B) 11, 1930, 163
- (L 6) K. Hauffe, "Reaktionen in und an festen Stoffen", Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer-Verlag 1955, 307
- (L 7) H. B. Huntington, Phys. Rev. 87, 1952, 211
- (L 8) J. Crank, "Mathematics of Diffusion", Oxford: University Press 1956, 147
- (L 9) A. Einstein, Ann. Phys. 17, 1905, 549
- (L 10) A. B. Lidiard, Handbuch der Physik, Springer-Verlag: Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, 246
- (L 11) P. G. Shewmon, "Diffusion in Solids", McGraw Hill Book Company, New York, 1963, 42
- (L 12) S. Glasstone, K. J. Laidler und H. Eyring, "The Theory of Rate Processes", New York 1941, McGraw Hill Book Company, New York, 1941
- (L 13) C. A. Wert, Phys. Rev. 79, 1950, 601
- (L 14) A. Seeger, Handbuch d. Physik VII/1, Springer-Verlag: Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956
- (L 15) L. A. Girifalco, "Atomic Migration in Crystals", New York-Toronto-London: Blaisdell Publishing Company, 1964
- (L 16) R. J. Friauf, J. Appl. Phys. 33, 1962, 494
- (L 17) F. Seitz, Revs. Modern Phys. 18, 1946, 384
- (L 18) D. Mapotter, H. N. Crooks und R. J. Maurer, J. Chem. Phys. 18, 1950, 1231
- (L 19) J. Frenkel, Z. Physik 35, 1926, 652

- (L 20) O. Stasiw, "Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen", Springer Verlag: Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959
- (L 21) R. F. Reade und D. S. Martin, J. Appl. Phys. 31, 1960, 1965
- (L 22) J. E. Hanlon, J. chem. Phys. 32, 1960, 1492
- (L 23) K. Wirtz und K. H. Beckurts, "Elementare Neutronenphysik", Springer Verlag: Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958
- (L 24) D. Strominger, J. M. Hollander und G. T. Seaborg, Rev. Mod. Physics 30, 1958, 585
- (L 25) K. Schmidt, Dissertation, Inst. f. phys. Chemie, Frankfurt/M, 1967
- (L 26) F. J. Keneshea, W. J. Fredericks, J. Chem. Phys. 38, 1963, 1952
- (L 27) J. Teltow, Ann. Physik (6)5, 1949, 63
- (L 28) A. P. Vovkogon und J. A. Fialkow, J. allg. Chem., USSR 15, 1945, 903
- (L 29) J. Hauck, Diplomarbeit, Inst. f. anorg. Chemie, Frankfurt/M, 1966
- (L 30) J. Teltow, Zs. Phys. Chem. 195, 1950, 197
- (L 31) H. C. Abbink und D. S. Martin, J. Phys. Chem. Solids 27, 1966, 205
- (L 32) N. F. Mott und M. J. Littleton, Trans. Faraday Soc. 34, 1938, 485
- (L 33) P. Brauer, Z. Naturforschg. 7a, 1952, 372
- (L 34) J. R. Reitz und J. L. Gammel, J. Chem. Phys. 19, 1951, 894
- (L 35) F. Bassani und F. G. Fumi, Nuovo Cim. 11, 1954, 274
- (L 36) T. Kurosawa, Jour. Phys. Soc. Japan 13, 1958, 153
- (L 37) M. v. Ardenne, "Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin 1956, 479
- (L 38) R. W. Keyes, J. Chem. Phys. 29, 1958, 467
- (L 39) A. W. Lawson, J. Chem. Phys. Solids 3, 1957, 250

- (L 40) A. W. Lawson, Phys. Rev. 78, 1950, 185
- (L 41) P. Müller, phys. stat. sol. 21, 1967, 693
- (L 42) A. Eucken und A. Büchner, Zs. f. Phys. Chemie
(B) 27, 1934, 321
- (L 43) G. Wolf, Inst. f. Kernphysik, Frankfurt/M,
mündl. Mitteilung
- (L 44) I. Ebert und J. Teltow, Ann. Phys. 15,
1955, 268
- (L 45) "Brockhaus ABC Chemie", VEB F. A. Brockhaus
Verlag Leipzig 1965, 268
- (L 46) A. B. Lidiard, Phys. Rev. 94, 1954, 29

LEBENS LAUF

Der Verfasser wurde am 9. Juni 1936 als Sohn des Psychologen Dr. Gunther Hensel und seiner Ehefrau Anneliese, geb. Uhlig, in der Industriestadt Chemnitz geboren.

Volks- und Oberschule besuchte er in seiner Geburtsstadt, nach bestandenem Abitur im Jahre 1954 studierte er in Leipzig Physik und bestand 1961 die Diplomprüfung. Für die Diplomarbeit hat er Untersuchungen über die Störung von Flußverteilungen, die durch Sonden im Neutronenfeld verursacht werden, durchgeführt.

Im August 1961 übersiedelte er mit seinen Eltern und Geschwistern nach Frankfurt am Main. Hier war er in den Jahren 1961 bis 1966 als Verwalter einer Assistentenstelle an der Johann Wolfgang Goethe-Universität am Institut für Kernphysik (Professor Dr. E. Schopper) angestellt und beschäftigte sich mit Korpuskalarphotographie und dem Aufbau einer Apparatur zur Dekoration von Kristallfehlern und Teilchen Spuren in Silberchlorid-Einkristallen.

Im Jahre 1965 hat er mit den Untersuchungen für seine Dissertation begonnen; sie sollen Fragen zum Transportmechanismus von Indiumionen bei der Diffusion in Silberchlorid-Einkristallen klären helfen.

Meine akademischen Lehrer waren:

F. Beck, W. Burkhardt, D. Geißler, G. Haase, W. Herrmann, B. Kockel, E. Schopper, G. Süßmann, C. F. Weiss, L. Wolf

